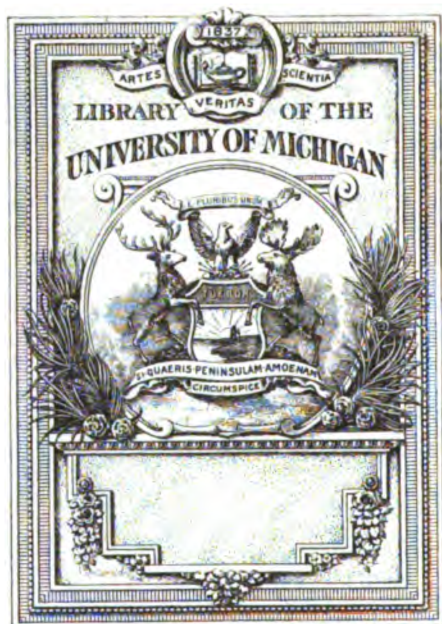

1837
ARTES
VERITAS
SCIENTIA
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
TUEBOR
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE

Jahresbericht

über die Fortschritte

der

reinen, pharmaceutischen und technischen

Chemie,

Physik, Mineralogie und Geologie.

Bericht über die Fortschritte

der

Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften.

Für 1872.

Giessen.

J. Ricker'sche Buchhandlung.

1874.

Jahresbericht

über die Fortschritte

der

Chemie

und verwandter Theile anderer Wissenschaften.

Unter Mitwirkung von

K. Birnbaum, Fr. Böckmann, F. Herrmann,
A. Michaelis, F. Nies, K. Zöppritz

herausgegeben von

Alex. Naumann und Aug. Laubenheimer.

Für 1872.

Giessen.
J. Ricker'sche Buchhandlung.
1874.

Für den vorliegenden Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften ist bearbeitet worden:

die Zusammenstellung der Literatur von Dr. Laubenheimer;

die allgemeine und physikalische Chemie von Prof. Naumann (Krystallkunde, allgemeine theoretisch-chemische und thermisch-chemische Untersuchungen) und Prof. Zöppritz (elektrisch-, magnetisch- und optisch-chemische Untersuchungen);

die unorganische Chemie von Dr. Michaelis;

die organische Chemie von Dr. Laubenheimer (Allgemeines, Cyanverbindungen, Kohlenwasserstoffe und Alkohole der Fettreihe, aromatische Kohlenwasserstoffe und Derivate, organische Siliciumverbindungen, Aldehyde, Ketone, Chinone, Amine, Azoverbindungen, Nitrile, Phosphine), F. Herrmann (Säuren, Sulfosäuren, Amide und Amidosäuren,

Alkaloïde) und Prof. Naumann (Kohlehydrate, Glycoside, Eiweifskörper, Pflanzenchemie, Thierchemie, Gährung und Fermente);

die analytische Chemie von Fr. Böckmann;

die technische Chemie von Prof. Birnbaum;

die Mineralogie und chemische Geologie von Prof. Nies.

Alex. Naumann.

Inhaltsverzeichnifs.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Thermisch-chemische Untersuchungen:

Elektrisch-chemische Untersuchungen:

Unorganische Chemie.

Organische Chemie.

Aromatische Kohlenwasserstoffe und Derivate:

Organische Siliciumverbindungen:

Aldehyde, Ketone, Chinone:

Säuren der Fettreihe:

Aromatische Säure:

Amine:

Alkaloïde:

Phosphine:

Kohlehydrate:

Thierchemie:

Gährung und Fermente:

Analytische Chemie.

Allgemeines:

Erkennung und Bestimmung unorganischer Substanzen:

Erkennung und Bestimmung organischer Substanzen:

Technische Chemie.

Mineralogie.

Chemische Geologie.



Abkürzungen in den Citaten.

Eine eingeklammerte Zahl hinter einer Abkürzung bedeutet, daſs die citirte Bandzahl die einer 2., 3. . . . Reihe [Folge, série, series] ist.

Am. Chemist bedeutet : The American Chemist, edited by Chas. F. Chandler und W. H. Chandler. — New-York.

Ann. Chem. Pharm. „ Annalen der Chemie u. Pharmacie, herausgegeben von F. Wöhler, J. Liebig, H. Kopp, E. Erlenmeyer, J. Volhard. — Leipzig u. Heidelberg.

Ann. chim. phys. „ Annales de chimie et de physique, par Chevreul, Dumas, Boussingault, Regnault, Wurtz. — Paris.

Ann. min. „ Annales des mines, rédigées par les ingénieurs des mines. — Paris.

Arch. néerland. „ Archives néerlandaises des sciences exactes et naturelles, publiées par la société hollandaise des sciences à Harlem et redigées par E. H. v. Baumhauer. — La Haye.

Arch. Pharm. „ Archiv der Pharmacie, herausgegeben von H. Ludwig. — Halle a. S.

Berg. Hütt. Ztg. „ Berg- und Hüttenmännische Zeitung, red. von Br. Kerl und Fr. Wimmer. — Leipzig.

Berl. Acad. Ber. „ Monatsberichte der Academie der Wissenschaften zu Berlin.

Deutsch. ch. Ges. Ber. bedeutet : Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin.

Bull. soc. chim. „ Bulletin de la société chimique de Paris; comprenant le compte rendu des travaux de la société et l'analyse des mémoires de chimie pure et appliquée; par M. M. J. Bouis, Ph. de Clermont, P. P. Dehérain, Ch. Friedel, A. Girard, Ch. Girard, Henninger, F. de Lalande, F. Le Blanc, A. Riche, G. Salet, P. Schützenberger, G. Vogt, E. Willm et Ad. Wurtz.

Chem. Centr. „ Chemisches Centralblatt, redigirt von R. Arendt. — Leipzig.

Chem. News „ Chemical News, edited by W. Crookes. — London.

Chem. Soc. J. „ The Journal of the Chemical Society of London. — London.

Compt. rend. „ Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'académie des sciences. — Paris.

Dingl. pol. J. „ Polytechnisches Journal, herausgegeben von E. M. Dingler. — Augsburg.

Gazz. chim. ital. „ Gazzetta chimica italiana. — Palermo.

Jahrb. geol. Reichsanst. bedeutet : Jahrbuch der k. k. geologischen Reichsanstalt. — Wien.

Jahrb. Min. bedeutet : Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Paläontologie; von G. Leonhard u. H. B. Geinitz. — Stuttgart.

Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Naturw. bedeutet : Jenaische Zeitschrift für Medicin und Naturwissenschaft; herausgegeben von der medicinisch-naturwissenschaftlichen Gesellschaft zu Jena. — Leipzig.

Instit. „ L'Institut; section des sciences mathématiques, physiques et naturelles. Dirigé par Arnoult. — Paris.

J. pr. Chem. „ Journal für praktische Chemie, herausgegeben von H. Kolbe. — Leipzig.

Lond. geol. soc. Q. J. bedeutet : The Quarterly Journal of the Geological Society. — London.

Lond. R. Soc. Proc. bedeutet: Proceedings of the Royal Society of London.

Monit. scientif. bedeutet : Le moniteur scientifique; Journal des sciences pures et appliquées; par le Dr. Quesneville. — Paris.

N. Arch. ph. nat. „ Archives des sciences physiques et naturelles, nouvelle période. — Genève.

N. Jahrb. Pharm. „ Neues Jahrbuch für Pharmacie und verwandte Fächer; herausgegeben von F. Vorwerk. — Speyer.

N. Petersb. Acad. Bull. „ Bulletin de l'académie des sciences de St.-Petersbourg.

N. Rep. Pharm. „ Neues Repertorium für Pharmacie; von L. A. Buchner. — München.

Pharm. J. Trans. „ Pharmaceutical Journal and Transactions. — London.

Phil. Mag. „ The London, Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, conducted by R. Kane, W. Thomson and W. Francis. — London.

Pogg. Ann. „ Annalen der Physik und Chemie; herausgegeben von J. C. Poggendorff. — Leipzig.

Rep. Br. Assoc. „ Report of the ... Meeting of the British Association for the Advancement of Science. — London.

Russ. Zeitschr. Pharm. „ Pharmaceutische Zeitschrift für Rußland; herausgegeben von der pharmaceut. Gesellschaft in St. Petersburg; redigirt von A. Casselmann.

Sill. Am. J. bedeutet : The American Journal of Science and Arts; J. D. Dana and B. Silliman. — Newhaven.

Vierteljahrsschr. pr. Pharm. bedeutet : Vierteljahrsschr. für praktische Pharmacie; herausgegeben von G. C. Wittstein. — München.

Wien. Acad. Ber. bedeutet : Sitzungsberichte der mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse der Academie der Wissenschaften zu Wien.

Zeitschr. anal. Chem. „ Zeitschrift für analytische Chemie; herausgegeben von R. Fresenius. — Wiesbaden.

Zeitschr. geol. Ges. „ Zeitschrift der deutschen geologischen Gesellschaft. — Berlin.

Weitere Abkürzungen entsprechen den obigen oder den ausführlichen Titeln so nahe, daſs von einer erschöpfenden Verzeichnung hier abgesehen werden darf.

Corresp.	bedeutet	Correspondenz
corr.	„	corrigirt
red.	„	reducirt
Gew.	„	Gewicht
Thl.	„	Theil.

In diesem Jahresbericht sind im Allgemeinen die von den betreffenden Verfassern angewendeten chemischen Formeln beibehalten worden. Die Symbole der Elemente bedeuten daher theils *Aequivalente* (Mischungsgewichte), theils *Atomgewichte*. Bei denjenigen Elementen, bei welchen ein Unterschied zwischen beiden Gewichten besteht, drücken die durchstrichenen Buchstaben die Atomgewichte der Elemente, die nicht durchstrichenen die Mischungsgewichte derselben aus. Wir geben im Folgenden eine Zusammenstellung der Atomgewichte und der Mischungsgewichte der Elemente:

Aluminium	Al=13·7 ~~Al~~=27·4
Antimon	Sb=122
Arsen	As=75
Baryum	Ba=68·5 ~~Ba~~=137
Beryllium	Be=4·7 [1] Be=7·0 [2]
Blei	Pb=103·5 ~~Pb~~=207
Bor	Bo=11
Brom	Br=80
Cadmium	Cd=56 ~~Cd~~=112
Calcium	Ca=20 ~~Ca~~=40
Cäsium	Cs=133
Cerium	Ce=46 ~~Ce~~=92
Chlor	Cl=35·5
Chrom	Cr=26 ~~Cr~~=52
Didym	Di=47·5 ~~Di~~=95
Eisen	Fe=28 ~~Fe~~=56
Erbium	Er=56·3 Er=113·7
Fluor	Fl=19
Gold	Au=196
Ilmenium	Il=105
Indium	~~In~~=113·4 [3]
Iridium	Ir=99 ~~Ir~~=198
Jod	J=127
Kalium	K=39
Kobalt	Co=29·5 ~~Co~~=59
Kohlenstoff	C=6 ~~C~~=12
Kupfer	Cu=31·7 ~~Cu~~=63·4
Lanthan	La=46 ~~La~~=92
Lithium	Li=7
Magnesium	Mg=12 ~~Mg~~=24
Mangan	Mn=27·5 ~~Mn~~=55
Molybdän	Mo=48 ~~Mo~~=96
Natrium	Na=23
Nickel	Ni=29·5 ~~Ni~~=59
Niobium	Nb=114
Osmium	Os=100 ~~Os~~=200
Palladium	Pd=53 ~~Pd~~=106
Phosphor	P=31
Platin	Pt=99 ~~Pt~~=198
Quecksilber	Hg=100 ~~Hg~~=200
Rhodium	Rh=52 ~~Rh~~=104
Rubidium	Rb=85·4
Ruthenium	Ru=52 ~~Ru~~=104
Sauerstoff	O=8 ~~O~~=16
Schwefel	S=16 ~~S~~=32
Selen	Se=39·5 ~~Se~~=79
Silber	Ag=108
Silicium	Si=14 [4] ~~Si~~=28
Stickstoff	N=14
Strontium	Sr=43·8 ~~Sr~~=87·6
Tantal	Ta=182
Tellur	Te=64 ~~Te~~=128
Thallium	Tl=204
Thorium	Th=57·8 ~~Th~~=115·6
Titan	Ti=25 ~~Ti~~=50
Uran	U=60
Vanadium	V=51·3 [5]
Wasserstoff	H=1
Wismuth	Bi=208
Wolfram	Wo=92 ~~Wo~~=184
Yttrium	Y=29·8 ~~Y~~=59·7
Zink	Zn=32·5 ~~Zn~~=65
Zinn	Sn=59 ~~Sn~~=118
Zirkonium	Zr=45 ~~Zr~~=90

1) Wenn Beryllerde = BeO. — 2) Wenn Beryllerde = Be_2O_3. — 3) Indiumoxyd = In_2O_3. — 4) Wenn Kieselsäure = SiO_2. — 5) Wenn Vanadinsäure = VO_3.

Alle Temperaturangaben beziehen sich, wofern nicht ausdrücklich das *Gegentheil* ausgesprochen ist, auf die hunderttheilige Scale.

Die **abgekürzten Bezeichnungen der Maafse und Gewichte** folgen der Aufstellung der kaiserlichen Eichungscommission. Dieselben „sollen möglichst geeignet sein, ein Gemeingut der Literaturen aller derjenigen Nationen zu werden, welche das metrische System anwenden". (Sie unterscheiden sich von den kurz vorher von Friedrich Vieweg und Sohn ausgegangenen Vorschlägen durch die Vermeidung grofser Buchstaben).

Längenmaafse:

Kilometer	km
Dekameter	dkm
Meter	m
Decimeter	dcm
Centimeter	cm
Millimeter	mm.

Flächenmaafse:

Hektar	ha
Quadratdekameter oder Ar	a
Quadratmeter	qm
Quadratdecimeter	qdcm
Quadratcentimeter	qcm
Quadratmillimeter	qmm.

Körpermaafse:

Kubikmeter	cbm
Hektoliter	hl
Kubikdecimeter oder *Liter*	l
Kubikcentimeter	cbcm
Kubikmillimeter	cbmm.

Gewichte:

Kilogramm	kg
Dekagramm	dkg
Gramm	g
Decigramm	dcg
Centigramm	cg
Milligramm	mg.

Sonstige Maafseinheiten:

Meterkilogramm	mkg
Atmosphäre	atm
Calorie oder Wärmeeinheit	cal
Proc.	Procent
Prom.	Promille.

Allgemeine und physikalische Chemie.

A. Brezina (1) entwickelt die Hauptsätze der Krystallographie und Krystallphysik unter Zugrundelegung der Miller'schen Methode. Gerade diese Methode sei einer elementaren Behandlung fähig, welche fast ohne Anwendung des Calcüls nicht nur die rasche und sichere Entwicklung aller Combinationen auf dem Wege der Zonenbeobachtung, sondern auch die Erkenntnifs der physikalischen Eigenschaften der Krystalle auf Grundlage ihrer Symmetrieverhältnisse ermögliche, und nicht nur durch diese Einfachheit und Gründlichkeit, sondern auch in jeder Beziehung den übrigen gebräuchlichen von Weifs, Naumann und von Lévy herrührenden vorzuziehen sei. Während aber diese Ableitungsmethode für den krystallographischen Theil erst durch v. Lang (2) durchgeführt wurde, sei ein wesentliches Moment der Miller'schen Methode die von Whewell (3) herrührende Art der Flächenbezeichnung. Brezina giebt nun in eingehender übersichtlicher Weise die zum Lösen von Combinationen

Krystallkunde. Krystallographie und Krystallphysik.

(1) Min. Mitth. 1872, Heft 3, 125 bis 160. — (2) V. v. Lang, Krystallographie; Wien, Braumüller 1866. — (3) Phil. Trans. 1825, 87.

und zur Erkenntniſs des physikalischen Wesens der Krystalle nothwendigen Entwicklungen. Er behandelt im ersten Abschnitte nach dem Vorgange Miller's die rein geometrischen Verhältnisse der Krystalle, soweit sie zur Bestimmung der Combinationen erforderlich sind. Der zweite Abschnitt handelt von den möglichen Krystallsystemen und den ihnen entsprechenden Symmetrieverhältnissen und ist auszugsweise dem unter (2) angeführten Werke v. Lang's entnommen. Im dritten Abschnitt zeigt Derselbe, wie sich unter Zugrundelegung des optischen Verhaltens der Krystalle im allgemeinen die optischen Verhältnisse für die einzelnen Krystallsysteme aus ihrer Symmetrie ableiten lassen.

Stereographische Projection, Krystallzwillinge.

E. Reusch (1) hat zur Lehre von den Krystallzwillingen einen Aufsatz veröffentlicht. Im ersten Theile wird gezeigt, wie mit Hilfe der stereographischen Projection (2) für ein durch seine Flächenpole gegebenes Krystallindividuum I und eine beliebig gegebene Zwillingsaxe die correspondirenden Pole des Individuums II graphisch bestimmt werden können. Im zweiten Theile werden einfache Formeln angegeben, welche gestatten die Indices der correspondirenden Pole zu berechnen. Der dritte Theil giebt einige Anwendungen. Nur die stereographische Projection, sofern sie alle Pole der Kugel mit Ausnahme des Projectionscentrums darzustellen erlaubt, leide nicht an dem Uebelstand, für Fläche und Gegenfläche, Pol und Gegenpol, nur *ein* Zeichen zu haben, könne also hemiëdrische Formen und Zwillinge zu ganz klarer Anschauung bringen.

Aetzfiguren.

Heinr. Baumhauer (3) hat ferner (4) Aetzfiguren untersucht am triklinen *Kupfervitriol*, am *Spatheisenstein*, am *Eisenvitriol*, den man aus mit Kupfervitriol ziemlich

(1) Pogg. Ann. **147**, 569 bis 589. — (2) Vgl. Reusch, Jahresber. f. 1871, 1. — (3) Pogg. Ann. **145**, 459. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1870, 6; f. 1871, 2.

stark versetzten Lösungen in prachtvollen scheinbar rhomboëdrischen jedoch monoklinen Krystallen erhält, am *Aragonit*. Aetzfiguren.

H. Baumhauer (1) fand z. B. bei der isomorphen monoklinen Gruppe : *Eisenvitriol*, *schwefels. Eisenoxydul-Ammoniak*, *schwefels. Nickeloxydul-Kali* und *schwefels. Nickeloxydul-Ammoniak* keine bedeutende Verschiedenheit der durch Wasser als Aetzmittel hervorgerufenen Vertiefungen, welche in ihrer Lage übereinstimmten. Ein entgegengesetztes Verhalten zeigt die Gruppe Kalkspath, Dolomit und Spatheisenstein. Der *Kalkspath* läfst nach dem Aetzen mit Salzsäure auf seinen Spaltungsrhomboëderflächen deutliche dreiseitige gleichschenklige Vertiefungen erkennen, welche ihre Spitze dem Scheiteleck des Krystalles zuwenden. Umgekehrt, mit der Basis nach dem Scheiteleck liegen die durch Aetzen mit kochender Salzsäure auf den Spaltungsrhomboëderflächen des *Spatheisensteins* erzeugten etwas lang gedehnten dreiseitigen gleichschenkligen Vertiefungen (2). Aehnlich wie Spatheisenstein verhält sich nach K. Haushofer (3) auch der *Dolomit*. Hiernach schliefst Baumhauer auf eine entsprechende Aehnlichkeit oder Verschiedenheit der Structur und der Molekularformen dieser Körper und findet in den erwähnten Thatsachen einen Beleg für die von Kekulé (4) ausgesprochenen Ansichten über Constitution der Salze und Isomorphismus.

Nach Beobachtungen von E. Jannettaz (5) ist in den einaxigen Krystallen die grofse Wärmeleitungsaxe parallel der leichtesten Spaltbarkeit; bietet die Substanz mehrere geneigte Spaltbarkeiten, so liegt die gröfste Wärmeleitungsaxe in der Richtung der gröfseren der beiden einerseits Spaltbarkeit und Wärmeleitungsaxen der Krystalle.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 857. — (2) H. Baumhauer, Pogg. Ann. 114, 459. — (3) In der Jahresber. f. 1866, 7 angeführten Abhandlung. — (4) Jahresber. f. 1869, 17. — (5) Compt. rend. 75, 581.

Spaltbarkeit und Wärmeleitungsaxen der Krystalle.

parallel andererseits, senkrecht zur Hauptaxe geführten Projectionen. In der folgenden Zusammenstellung ist die zur Prismenaxe parallele Axe c als Einheit genommen und die senkrechte Axe a bildet den Zähler des Verhältnisses.

Horizontale große Wärmeleitungsaxe:

Krystall	Mittleres Verhältniß der Wärmeleitungsaxen	Krystallsystem	Vorherrschende Spaltbarkeit	Winkel der Axe u. rhomboëdrischen Spaltbarkeit
Antimon	1·591	rhomboëdrisch	{ basisch- rhomboëdrisch	52°52'57"
Wismuth		„	„	
Rotheisenerz	1·1	„	„	32°37'43"
Schwarzer Turmalin	1·165	„	unbestimmt	
Eudialyt	1·132	„	basisch	
Pennin	1·1576	„	„	
Dolomit	1·05	„	rhomboëdrisch	47°46'52"
Magnesit	1·078	„	„	48°54'31"
Spatheisenstein	1·065	„	„	48°26'05"
Mesitinspath	1·06	„	„	48°51'55"
Anatas		quadratisch	basisch	

Verticale große Wärmeleitungsaxe:

Krystall	Mittleres Verhältniß der Wärmeleitungsaxen	Krystallsystem	Vorherrschende Spaltbarkeit	Winkel der Axe u. rhomboëdrischen Spaltbarkeit
Corund	0·9	rhomboëdrisch	rhomboëdrisch	32°35'59"
Troostit von Franklin	0·854	„	prismatisch	
Chabasit	0·984	„	rhomboëdrisch	33°01'
Smaragd		hexagonal	*basisch*	
Kalkspath	0·913	rhomboëdrisch	rhomboëdrisch	45°23'23"
Apatit	0·963	hexagonal	„	
Pyromorphit	0·973	„	„	
Quarz	0·762	rhomboëdrisch	„	37°46'53"
Rutil	0·8	quadratisch	prismatisch	
Zinkstein	0·79	„	„	
Zirkon	0·9	„	„	
Idokras	0·94	„	„	
Paranthin	0·845	„	„	

Die obige Regelmäßigkeit ist unentschieden für Turmalin, Apatit und Pyromorphit wegen der unbestimmten Spaltbarkeit. Eine Ausnahme bilden Kalkspath und Smaragd; gerade diese besitzen auch die Besonderheit sich

zusammenzuziehen, der eine normal der andere parallel zur Axe, wie zunächst Dulong und Mitscherlich und nachher Fizeau (1) gezeigt haben. — Die Regel gilt auch für zweiaxige Krystalle, an welchen Jannettaz sie ursprünglich entdeckt hat.

Idiocyclophane Krystalle.

E. Jannettaz (2) theilt einige Beobachtungen an idiocyclophanen Krystallen mit.

Kalkspath gegen Druck.

E. Reusch (3) ergänzt frühere (4) Bemerkungen über die durch Druck im Kalkspath hervorgebrachten Erscheinungen.

Allgemeine theoretisch-chemische Untersuchungen.

Molekulare und kosmische Naturlehre.

W. A. Norton (5) hat Seine (6) Betrachtungen über molekulare und kosmische Naturlehre fortgesetzt.

Constitution der Materie.

M. B. Pell (7) macht in einem Aufsatz über die Constitution der Materie den Versuch, von einigen Eigenschaften der Materie auf Grundlage mechanischer Principien Rechenschaft zu geben.

Molekulargesetze.

W. C. Wittwer (8) sucht einfache Normen auf, durch welche sich die Molekularerscheinungen auf dem Wege der Mathematik ableiten lassen. Seine Untersuchungen führen Ihn zu folgenden Fundamentalgesetzen der Molekularerscheinungen: 1) Es giebt zwei verschiedene träge materielle Substanzen, den Aether und die Massentheilchen. 2) Gleichartiges stöfst sich ab, Ungleichartiges zieht sich an. 3) Sämmtliche Wirkungen nehmen ab, wie das Quadrat der Entfernungen wächst. Diese Sätze wendet Witt-

(1) Jahresber. f. 1868, 52. — (2) Compt. rend. **74**, 868. — (3) Pogg. Ann. **147**, 307; Berl. Acad. Ber. 1872, 242. — (4) Pogg. Ann. **132**, 441; Berl. Acad. Ber. 1867. — (5) Sill. Am. J. [3] **3**, 337, 440; **4**, 8. — (6) Jahresber. f. 1870, 42. — (7) Phil. Mag. [4] **43**, 161. — (8) Die Molekulargesetze, Leipzig, B. G. Teubner, 1871, 155 Seiten.

wer an zur Erklärung der physikalischen Eigenschaften der Körper.

Natur der Elemente.

J. A. Groshans (1) stellt in einer Abhandlung über die Natur der Elemente, der nicht zerlegten chemischen Körper, für eine gröfsere Zahl von Kohlenstoffverbindungen die Formeln, Siedepunkte, Dampfdichten und Atomzahlen sowie auch Beziehungen zwischen den spec. Gewichten von Flüssigkeiten und ihren Atomzahlen zusammen. Derselbe kommt u. a. zu folgenden Schlüssen : C, H und O sind in der That einfache Körper, wahre Elemente; das *Chlor* kann als ein zusammengesetzter Körper von vier Atomen einfacher unbekannter Körper aufgefafst werden; das *Brom* ist aus neun Atomen einfacher unbekannter Körper zusammengesetzt.

Atomtheorie.

C. R. A. Wright (2) versucht zu zeigen, dafs die in der atomistischen Hypothese enthaltenen Begriffe sowohl unnöthig als unzureichend sind. Hierauf entgegnet R. W. Atkinson (3), dafs Wright selbst die behauptete Unnöthigkeit widerlege, indem Derselbe bei der Wahl zwischen zwei gegebenen Vorstellungen sich stets für die mit der Atomtheorie in Einklang stehende entscheide. Den Gründen für die Unzulänglichkeit sei zu antworten durch den Hinweis auf die Unabgeschlossenheit und die fortwährende Weiterbildung der Theorie, mit welcher keine entdeckte Thatsache unvereinbar sei. Wright (4) erwiedert. Atkinson (5) giebt eine Gegenerwiederung. — Auf eine Bemerkung eines Pseudonymen (6) antwortet Atkinson (7) gleichfalls, worauf W. Thorp jun. (8) die Weiterführung der Discussion übernimmt. — Auch A. Tribe (9) tritt gegen Wright für die Atomtheorie ein.

(1) Arch. neerland. **6**; im Ausz. Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 625, 689, 754. — (2) Phil. Mag. [4] **43**, 241. — (3) Phil. Mag. [4] **43**, 428. — (4) Phil. Mag. [4] **43**, 503. — (5) Phil. Mag. [4] **44**, 118. — (6) Chem. News **25**, 251. — (7) Chem. News **25**, 273. — (8) Chem. News **25**, 309. — (9) Phil. Mag. [4] **44**, 121.

J. A. R. Newlands (1) erinnert anläfslich der Mittheilungen von Cannizzaro (2) über Beziehungen zwischen den Atomgewichten an Seine (3) diefsbezüglichen Erörterungen. Atomgewichte.

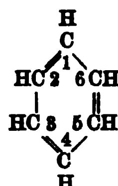
A. Michaelis (4) theilt einige Betrachtungen mit, die, wie es Ihm scheint, einen entfernten Anhaltspunkt bieten dürften, die Lehre von der Atomigkeit der Elemente in die mathematische Sprache zu übersetzen. Werthigkeit der Elemente.

Aug. Kekulé (5) giebt der Werthigkeit eine mehr mechanische Bedeutung, indem Er sie auffafst als die relative Anzahl der Stöfse, welche ein Atom in der Zeiteinheit durch andere Atome erfährt. In derselben Zeit, in welcher die einwerthigen Atome eines biatomen Moleküls einmal aneinander prallen, kommen bei gleicher Temperatur zweiwerthige Atome eines ebenfalls biatomen Moleküls zweimal zum Stofs. Unter denselben Bedingungen ist in der Zeiteinheit bei einem aus zwei einwerthigen und einem zweiwerthigen Atom bestehenden Molekül die Anzahl der Stöfse für das zweiwerthige Atom = 2, für jedes der einwerthigen = 1. Zwei Atome des vierwerthigen Kohlenstoffs prallen, wenn sie wie wir jetzt sagen durch Eine Verwandtschaft gebunden sind, in der Zeiteinheit, also in der Zeit in welcher der einwerthige Wasserstoff seine Bahn einmal zurücklegt, einmal an einander; sie stofsen in derselben Zeiteinheit noch mit drei anderen Atomen zusammen. Kohlenstoffatome, die wir jetzt doppelt gebunden nennen, prallen in der Zeiteinheit zweimal an einander und erleiden in derselben Zeiteinheit nur zwei Stöfse durch andere Atome, u. s. w.

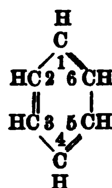
Ueberträgt man diese Anschauung auf das *Benzol*, so erscheint die von Kekulé (6) selbst vorgeschlagene Ben-

(1) Chem. News **25**, 252. — (2) Jahresber. f. 1871, 11. — (3) Jahresber. f. 1864, 16; f. 1865, 17. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 45. — (5) Ann. Chem. Pharm. **162**, 86. — (6) Jahresber. f. 1865, 387.

Werthigkeit der Elemente. zolformel als ein Ausdruck der folgenden Vorstellung. Jedes Kohlenstoffatom prallt in der Zeiteinheit dreimal an andere Kohlenstoffe und zwar an zwei andere Kohlenstoffatome an; einmal an das eine, zweimal an das andere. In derselben Zeiteinheit trifft es auch einmal mit dem Wasserstoff zusammen, welcher während derselben Zeit seine Bahn einmal zurücklegt. Stellt man nun das Benzol durch die erwähnte Sechseckformel dar, und berücksichtigt man irgend eins der sechs Kohlenstoffatome, z. B. das mit 1 bezeichnete :



so kann man die Stöfse, welche es in der ersten Zeiteinheit erfährt, ausdrücken durch : 1) 2, 6, h, 2, worin h den Wasserstoff bedeutet. In der zweiten Zeiteinheit wendet sich dasselbe Kohlenstoffatom, welches gerade von 2 kommt, zunächst zu dem Kohlenstoff 6. Seine Stöfse während der zweiten Zeiteinheit sind : 2) 6, 2, h, 6. Während die Stöfse der ersten Zeiteinheit durch die eben geschriebene Formel ausgedrückt werden, finden die der zweiten ihren Ausdruck in der folgenden Formel :



Dasselbe Kohlenstoffatom ist also in der ersten Zeiteinheit mit einem der beiden benachbarten, in der zweiten dagegen mit dem anderen der benachbarten Kohlenstoffatome in doppelter Verbindung. Das einfachste Mittel aller Stöfse eines Kohlenstoffatoms ergiebt sich aus der

Summe der Stöfse der beiden ersten Zeiteinheiten, die sich dann periodisch wiederholen. Dieses Mittel ist also : Werthigkeit der Elemente.

2, 6, h, 2, 6, 2, h, 6;

und man sieht daher, dafs jedes Kohlenstoffatom mit den beiden anderen, mit welchen es zusammenstöfst, gleich oft zusammenprallt, also zu seinen beiden Nachbarn genau in derselben Beziehung steht. Die gewöhnliche Benzolformel drückt natürlich nur die in Einer Zeiteinheit erfolgenden Stöfse, also die eine Phase, aus, und so ist man zu der Ansicht verleitet worden, Biderivate mit den Stellungen 1, 2 und 1, 6 müfsten nothwendig verschieden sein. Wenn die eben mitgetheilte Vorstellung oder eine ihr ähnliche für richtig gehalten werden darf, so folgt daraus, dafs diese Verschiedenheit nur eine scheinbare, aber keine wirkliche ist.

A. Ladenburg (1) macht darauf aufmerksam, dafs sich die vorstehende Betrachtungsweise von Kekulé noch weiter ausdehnen lasse und damit die Ansicht von der Stabilität der gegenseitigen Beziehung der Atome, ein Dogma der seitherigen Anschauung, aufgegeben werde.

A. Michaelis (2) bezweifelt die physikalische Möglichkeit der Hypothese Kekulé's über das Benzol. Nach derselben habe ein Element dadurch seinen chemischen Werth, dafs es eine bestimmte Anzahl Stöfse erleidet. Nun werden die Geschwindigkeiten der Atome in den einzelnen Molekülen ebenso variiren wie die Geschwindigkeiten der Moleküle bei der geradlinig fortschreitenden Bewegung von dem Mittelwerth derselben abweichen. Sind aber die Geschwindigkeiten der Atome verschieden, so mufs auch die Anzahl der Zusammenstöfse in derselben Zeit eine verschiedene sein. Mithin würde aus der Kekulé'schen Definition folgen, dafs die Werthigkeit der Atome innerhalb desselben Gases eine verschiedene wäre. Ferner wisse

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 322. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 463.

Werthigkeit der Elemente.

man aus den Berechnungen von A. Naumann (1), dafs bei gleicher Temperatur die Quadrate der Atomgeschwindigkeiten bei vollkommenen Gasen ihren Atomgewichten umgekehrt proportional sind und die Wasserstoffatome also von allen Gasen die gröfste Geschwindigkeit haben. Da dieselben sich trotzdem weniger häufig treffen sollen wie z. B. die Sauerstoffatome, so müfste das Molekül derselben bedeutend gröfser sein. Auf Grund der Reibung der Gase habe aber L. Meyer (2), und hat A. Naumann (2), berechnet, dafs das Volum des Wasserstoffmoleküls nur halb so grofs als das des Sauerstoffs ist, wofür auch die grofse Diffusibilität des Wasserstoffs durch sehr enge Oeffnungen spreche. Diese Thatsachen ergeben also gerade das Umgekehrte von dem was die Kekulé'sche Theorie verlangt. Aber auch von vorn herein werde man es für wenig wahrscheinlich halten, dafs die Atome der Metalle wie Wolfram und Molybdän eine Geschwindigkeit besitzen sollen, vermittelst welcher sie sechsmal an einander prallen, wenn die Wasserstoffatome sich nur einmal begegnen. Dadurch aber dafs die Werthigkeit nicht die Bedeutung habe, die Kekulé ihr zuschreibt, verliere die Theorie der Benzolschwingungen ihre Bedeutung. Aber auch abgesehen davon dürfte schwerlich eine so complicirte Art der Schwingungen, wie Kekulé sie annimmt, bei einem so beständigen Körper wie Benzol möglich sein, wie Michaelis durch nähere Verfolgung der Bahnen, welche die Atome im Bezol beschreiben sollen, nachzuweisen sucht.

Molkülverbindungen nach festen Verhältnissen und constante Werthigkeit der Elementatome.

Alex. Naumann (3) giebt als Beitrag zur Frage der Molekülverbindungen nach einer kurzen Erörterung der Herleitung der chemischen Grundgröfsen, der Molekulargewichte der Körper und der Atomgewichte der Elemente,

(1) Jahresber. f. 1867, 27. — (2) Jahresber. f. 1867, 38. — (3) Ueber Molekülverbindungen nach festen Verhältnissen von Dr. Alexander Naumann, Heidelberg bei Carl Winter 1872, 64 Seiten.

eine nach wenigen einfachen Gesichtspunkten geordnete Zusammenstellung von grofsentheils der Neuzeit angehörigen physikalisch-chemischen Beobachtungen, welche bei Folgerungen über die Zusammensetzung der an den untersuchten Vorgängen betheiligten Körper nicht umgangen werden dürfen. Derselbe weist in seinen Ausführungen darauf hin, dafs die Annahme einer, auf in Gasform beständige Verbindungen sich stützenden, constanten Werthigkeit der Elementatome eine möglichst sichere Grundlage für die Auffassung chemischer Zusammensetzung und chemischer Vorgänge abgiebt, wenn sie auch manche Entscheidungen eingehenderer Untersuchung vorbehalten mufs, über welche anderweitige Anschauungen leichter hinwegkommen. Naumann fafst die allgemeineren Ergebnisse Seiner Erörterungen in folgenden Sätzen zusammen: 1) Die Grundgröfsen der Chemie, nämlich die Molekulargewichte der Körper und die Atomgewichte der Elemente, in ihrer jetzigen allgemein angenommenen Feststellung, fufsen in erster Linie auf physikalischen Eigenschaften und Gesetzen. 2) Auch durch die weitestgehenden Anschauungen, welche dem Boden der wechselnden Valenz hier und da entsprossen sind, läfst sich nur eine Verschiebung der Grenzen zwischen Atomververbindungen und Molekülverbindungen nach festen Verhältnissen erreichen, nicht aber die Annahme der letzteren vollständig umgehen. 3) Bei dem Mangel von sicheren und durchgehends anwendbaren Unterscheidungsmerkmalen zwischen Atomverbindungen und Molekülverbindungen bildet die Annahme einer auf in Gasform beständige Verbindungen sich stützenden constanten Werthigkeit der Elementatome immerhin die sicherste Grundlage für die Auffassung chemischer Zusammensetzung und chemischer Vorgänge. 4) Die Molekulargewichte der Körper lassen sich vorläufig nur für den Gaszustand mit Sicherheit ermitteln. Für die flüssige und noch mehr für die feste Form sind complicirtere Moleküle anzunehmen, d. h. Molekülverbindungen nach festen Verhältnissen der in Gasform

Molekülverbindungen nach festen Verhältnissen und constante Werthigkeit der Elementatome.

bestehenden oder gemäfs den festgestellten Atomgewichten der Elemente kleinstmöglichen Moleküle, welche Molekülverbindungen unter sich ähnliche Isomerieverhältnisse zeigen können, wie solche bei Atomverbindungen bekannt sind.

Veränderlichkeit des Moleculardurchmessers.

L. Boltzmann (1) kommt in einem Aufsatz über das Wirkungsgesetz der Molekularkräfte durch, auf angenähert richtigen Hypothesen beruhende, Berechnungen zu dem Schlufs, dafs die geringe Compressibilität der tropfbaren Flüssigkeiten mit der Veränderlichkeit des Molekulardurchmessers keineswegs in Widerspruch steht, sondern dafs sich vielmehr diese Veränderlichkeit aus der Compressibilität der tropfbaren Flüssigkeiten von derselben Ordnung wie aus der Theorie der inneren Reibung der Gase ergiebt.

Molekulargewichtsbestimmung durch Elektrolyse.

E. Paterno (2) glaubte in der Annahme, dafs derselbe elektrische Strom den Molekulargewichten proportionale Mengen der verschiedenen Verbindungen zersetze, ein Verfahren zur Bestimmung der Molekulargewichte der Salze gefunden zu haben. Die Untersuchungen von Faraday, Matteucci und Becquerel scheinen aber alle zu dem Schlufs zu führen, dafs derselbe Strom aus verschiedenen Verbindungen äquivalente Mengen des negativen Elements frei macht. Oder nach A. Ladenburg (3) löst derselbe Strom in gleichen Zeiten eine gleiche Zahl von Valenzen, und kann daher die Elektrolyse ebensowenig zur Molekulargewichtsbestimmung benutzt werden wie die Bildung neutraler Salze.

Molekularbewegung.

J. Croll (4) hat einen Aufsatz veröffentlicht über die Frage : was bestimmt die Molekularbewegung?

Wechselseitige Unterstützung von Affinität, Wärme und Elektricität bei Zersetzung des Wassers.

J. H. Gladstone und A. Tribe (5) haben Versuche angestellt über die wechselseitige Unterstützung von che-

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **66**, 218. — (2) Gazz. chim. ital. 1872, 245; im Ausz. N. Arch. ph. nat. **44**, 347; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 642 (Corresp.). — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 753. — (4) Phil. Mag. [4] **44**, 1 bis 25. — (5) Chem. News **26**, 109; Am. Chemist **3**, 218.

mischer Affinität, Wärme und Elektricität bei der Zersetzung des Wassers. Bei Aenderung des Abstands von zwei außerhalb oder innerhalb des Wassers durch einen Draht verbundenen Platten von Zink und von Kupfer wuchs die chemische Wirkung langsam bis die Platten auf etwa 1 Zoll genähert waren, bei weiterer Annäherung in rasch zunehmendem Verhältniß. Bei Versuchen mit zwei Platten von 1·5 Zoll Abstand zeigte die Ablenkung des Galvanometers bei der Temperaturerhöhung von 40° auf 80° eine mehr als doppelt so große Wirkung als von 20 auf 40°. Versuche bei welchen sich das Kupfer in Schwammform auf dem Zink niederschlug ergaben bei verschiedenen Temperaturen die nachverzeichneten Wasserstoffmengen.

Wechselseitige Unterstützung von Affinität, Wärme und Elektricität bei Zersetzung des Wassers.

Mittlere Temperatur	Versuchsdauer	Gesammelter Wasserstoff	Wasserstoff per Stunde
2·2°	3 Stunden	3·4 cbcm	1·1 cbcm
22·2	2 „	11·1	5·5
34·4	45 Minuten	10·4	13·9
55·0	15	15·5	62·0
74·4	10	29·1	174·6
93·0	5	44·0	528·0

Die letzte Columne zeigt die außerordentliche Beschleunigung der Wirkung durch Wärme. — Die Wirkung der Wärme auf die Elektrolyse des Wassers wurde mit zwei Zinkpolen geprüft. Die Ablenkung wuchs ungefähr auf das Vierfache von 5° bis 80° und zwar nahezu proportional der Temperatur. Wendet man anstatt zweier Pole von demselben Metall verschiedene Metalle an, so entsteht dadurch ein Strom, welcher je nach seiner Richtung dem ursprünglichen Strom der Daniell'schen Zelle zuwächst oder sich davon abzieht. Ein quantitativer Versuch wurde mit Polen von Silber und Zink angestellt:

Positiv	Negativ	Ablenkung
Silber	Silber	27
Zink	Silber	52
Silber	Zink	7
Zink	Zink	38.

Wurden also die verschiedenen Metalle als Pole angewandt, so war die Wasserzersetzung nicht das Mittel von derjenigen durch das Silber und durch das Zink, nämlich nicht 30, sondern 30 + 22 wenn die beiden Kräfte in derselben Richtung wirkten und 30 — 23 wenn sie gegen einander wirkten.

Verbindung von Säuren und Basen durch eine poröse Scheidewand hindurch.

Ed. Landrin (1) hat die gegenseitige Einwirkung von Säuren und alkalischen Basen, welche durch die poröse Scheidewand einer Bunsen'schen Zelle getrennt waren, untersucht, indem Er die nach derselben Zeit gebildeten Mengen der verschiedenen Salze bestimmte. Die gefundenen Zahlen entsprechen den schon längst angenommenen Verwandtschaftsgraden. So verbindet sich Kali energischer mit Schwefelsäure als mit Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure. Die Schnelligkeit der Reaction ist für die Carbonate geringer als für die freien Basen. Natron verbindet sich mit Chlorwasserstoffsäure viel rascher als Kali.

Typo-Nucleus-Theorie.

O. Richter (2) prüft und erklärt nach den Grundsätzen Seiner (3) Typo-Nucleus-Theorie die successive Einwirkung von Natrium und Jodäthyl auf Essigäther.

Constitution der Flüssigkeiten.

A. Handl (4) theilt Seine Vorstellungen über die Constitution der Flüssigkeiten mit, denen zufolge der Unterschied zwischen flüssigen und gasförmigen Körpern hauptsächlich durch das ihren Molekülen zur Verfügung stehende Volum bedingt ist.

Zusammendrückbarkeit von Flüssigkeiten.

L. Cailletet (5) hat die Zusammendrückungscoëfficienten verschiedener Flüssigkeiten bei hohem Druck bestimmt vermittels des von Ihm (6) früher für Gase benutzten Apparats.

(1) Compt. rend. **74**, 681. — (2) Chem. News **25**, 208, 219, 235. — (3) Jahresber. f. 1871, 12. — (4) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.), **65**, 377 bis 388. — (5) Compt. rend. **75**, 77. — (6) Jahresber. f. 1870, 52.

	Dichte	Temperatur	Zusammendrückbarkeit	Druck in atm
Wasser, destillirt u. luftfrei	1·000	8°	0·0000451	705
Schwefelkohlenstoff		8	0·0000980	607
Alkohol	0·858	9	0·0000676	174
		9	0·0000701	305
		11	0·0000727	680
Petroleum	0·865	11	0·0000828	610
Petroleumäther	0·720	10·5	0·0000981	630
Aether		10	0·0001440	630
Schweflige Säure		— 14	0·0003014	606.

Diese Coëfficienten sind nicht hinsichtlich der Zusammendrückung des Gefäfses corrigirt, aber unter Anwendung des nämlichen Piëzometers erhalten worden und somit vergleichbar.

E. Roger (1) setzt Seine (2) mathematischen Entwicklungen zur Theorie der Capillarerscheinungen fort. Capillarität.

E. Duclaux (3) hat die Gesetze der Bewegungen von Flüssigkeiten in Capillarräumen untersucht. Poiseuille (4) hat gezeigt, dafs das in der Zeiteinheit durch eine Röhre vom Durchmesser D und der Länge L unter dem Druck H ausgeflossene Flüssigkeitsvolum Q innerhalb gewisser Grenzen dargestellt wird durch die Formel $Q = K\frac{HD^4}{L}$. Aber die seither für jede einzelne Flüssigkeit als eigenthümlich und constant angesehene Gröfse K erleidet kleine Schwankungen um einen Mittelwerth, wenn man von einer capillaren Wand zu einer anderen übergeht. Man mufs daher einen wirklichen Einflufs der Natur der Wand auf die Ausflufsgeschwindigkeit zugestehen, welcher auf die Molekularwirkungen zwischen sich berührenden festen und flüssigen Körpern zurückzuführen ist. In Folge hiervon bildet sich bei dem Ausflufs durch Capillarröhren Flüssigkeitsbewegung in Capillarräumen.

(1) Compt. rend. 74, 1510. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1871, 18. — (3) Ann. chim. phys. [4] 25, 433 bis 501; im Ausz. Compt. rend. 74, 68. — (4) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 139.

eine unbewegliche Flüssigkeitsschicht, deren Dichte von einer Substanz zur anderen wechselt und deren Zusammensetzung im allgemeinen verschieden ist von derjenigen der übrigen Flüssigkeit.

Capillargeschwindigkeit.

C. Decharme (1) giebt vorläufige und angenäherte Resultate über das spontane Aufsteigen von Flüssigkeiten in Capillarröhren. Jede Flüssigkeit erhebt sich mit einer ihr eigenthümlichen Aufsteiggeschwindigkeit, die man Capillargeschwindigkeit nennen könnte, indem man sich bei einer bestimmten Temperatur von z. B. 0° einer Röhre von 1 mm Durchmesser bedient. Für eine nämliche Neigung der Röhre stehen die Aufsteiggeschwindigkeiten verschiedener Flüssigkeiten nicht im Verhältniſs der Gesammtlänge, welche die Flüssigkeitssäule erreichen muſs; auch nicht im umgekehrten Verhältniſs der Gesammtdauer des Aufstiegs, noch der Flüssigkeitsdichte, wie eine Zusammenstellung der in gleichen, nach Secunden zunehmenden Zeiten von verschiedenen Flüssigkeiten erreichten Höhen lehrt. Unter allen untersuchten wässerigen Lösungen besitzt diejenige des *Salmiaks* die gröſste Aufsteiggeschwindigkeit, welche mit dem Salzgehalt wächst und diejenige des Wassers um so mehr übertrifft, je höher die Temperatur ist. Nächst den Lösungen des Ammoniaksalzes ist diejenige des *Chlorlithiums* die einzige Flüssigkeit, welche eine gröſsere Capillarerhebung als reines Wasser zeigt bei geringerer Geschwindigkeit, die zudem durch diejenige einer groſsen Zahl von Flüssigkeiten übertroffen wird. Die alkoholische Lösung des Ammoniaksalzes ist unter gleichen Bedingungen weniger rasch als wasserfreier Alkohol, obwohl sie schlieſslich eine gröſsere Höhe erreicht. Das Chlorlithium verlangsamt ebenfalls die Geschwindigkeit dieses Lösungsmittels, aber seine alkoholische Lösung

(1) Ann. chim. phys. [4] **27**, 228 bis 242; im Ausz. Compt. rend. **74**, 936, 1800.

erreicht auch durchaus nicht dieselbe schliefsliche Höhe wie reiner Alkohol. Für alle Flüssigkeiten wächst die Capillargeschwindigkeit mit der Temperatur, für das Wasser selbst in der Nähe seines Dichtigkeitsmaximums; aber das Wachsthumsverhältnifs ändert sich mit der Natur der Flüssigkeiten. Der nach einer Secunde durchlaufene Raum wächst mit dem Röhrendurchmesser.. Die Geschwindigkeit wächst ferner mit der Neigung der Röhre. Mit fortschreitender Zeit verschwinden allmälig die Geschwindigkeitsunterschiede und zeigen sich hierauf auch im entgegengesetzten Sinn. Schliefslich erläutert Decharme, dafs die spontane aufsteigende Bewegung der Flüssigkeiten in Capillarröhren grundverschieden ist von derjenigen unter constantem Druck, welche von Poiseuille (1) untersucht worden ist.

Leidenfrost'scher Tropfen.

Berger (2) macht einige Bemerkungen zu dem Aufsatz von E. Budde (3) über den Leidenfrost'schen Tropfen. Die Ursache der eigentlichen Sternform sowohl als der Wellen, welche die Oberfläche des Tropfens kräuseln, ist nach Berger's Meinung eine und dieselbe, nämlich die Strömungen im Innern des Sphäroïds, welche in erster Linie veranlafst werden durch die Temperaturdifferenz zwischen den unteren und oberen Theilen desselben; der seitlich entweichende Dampf, durch welchen Budde die Wellen erklärt, spiele dabei nur eine secundäre Rolle. Berger (4) bemerkt aus Anlafs der Versuche von R. Colley (5) über das Leidenfrost'sche Phänomen, dafs nach Seinen (6) früheren Versuchen die Temperatur nicht constant ist, wie auch Colley richtig gefunden habe, dafs dieselbe aber abhängig ist : 1) zwar nicht von der Temperatur der Schale, wohl aber von der Quantität der derselben zugeführten Wärme, 2) von der Gröfse des Sphäroïds,

(1) Ann. chim. phys. [3] **6**, 63; **7**, 50; **21**, 76; Jahresber. f. 1847 u. 1848, 139. — (2) Pogg. Ann. **147**, 472. — (3) Jahresber. f. 1871, 19. — (4) Pogg. Ann. **147**, 474. — (5) Jahresber. f. 1871, 20. — (6) Pogg. Ann. **119**, 594.

3) von der Temperatur des zur Darstellung verwendeten Wassers und der Zeit, wann es in Bezug auf Temperaturmessung zugegossen wurde.

Capillaritätserscheinungen beim Mischen von Flüssigkeiten

Nach J. Bosscha jr. (1) ist der auch von Quincke (2) behauptete Satz, wonach die Capillaritätsconstante der gemeinschaftlichen Oberfläche zweier in jedem Verhältnifs mischbaren Flüssigkeiten keinen positiven Werth haben könne, nicht über alle Zweifel erhaben. Derselbe hat beobachtet, dafs beim Ausfliefsen einer wässerigen Lösung aus einer trichterförmig verengten in Wasser getauchten Glasröhre, sowie beim Ausfliefsen einer concentrirteren Lösung in einer verdünnteren oder von Schwefelsäure in Wasser, von Kalilösung in verdünnter Schwefelsäure, eine Zertheilung in Tropfen statt hat. Hiernach sei auch die Capillaranziehung von anderer Art als die chemische Anziehung.

Capillarität und Dichte von Salzlösungen.

C. A. Valson (3) hat eine Beziehung zwischen den Capillarwirkungen und Dichten von Salzlösungen gefunden. Die nachverzeichneten Versuchsergebnisse beziehen sich auf Lösungen von je 1 Aeq. Salz in Grammen in 1 l Wasser; E bedeutet das Aequivalent der Metalle, D die Dichte der Lösungen, H die Capillarerhebung in demselben Rohr von 0·5 mm. Durchmesser bei 15°, DH das Product der beiden letzteren. Die Zusammenstellung ergiebt unmittelbar die ungefähre Gleichheit der zwischen 61·5 und 62 betragenden Producte von Dichte und Capillarerhebungen der verschiedenen Salzlösungen, also gleiche gehobene Gewichte.

(1) Instit. 1872, 135. — (2) Jahresber. f. 1870, 35. — (3) Compt. rend. 74, 103; Gazz. chim. ital. 1872, 106.

Capillarität und Dichte von Salzlösungen.

Capillarität und Dichte von Salzlösungen :

Metalle		Chlorüre			Bromüre			Jodüre			Sulfate			Nitrate		
	E	H	D	DH	H	D	DH	H	D	DH	H	D	DH	H	D	DH
		mm			mm											
Lithium	7	60·8	1·028	62·1	58·6	1·058	61·9	56·8	1·087	61·7	59·6	1·048	62·1	59·8	1·036	61·9
Magnesium	12	59·7	1·035	61·8							58·5	1·055	61·7	58·6	1·048	61·4
Ammonium	18	60·9	1·015	61·8	58·7	1·050	61·6				59·7	1·035	61·8	59·9	1·028	61·6
Calcium	20	59·4	1·042	61·9	57·2	1·077	61·6	55·4	1·106	61·2				58·4	1·055	61·6
Natrium	23	59·7	1·040	62·1	57·5	1·075	61·8	55·7	1·104	61·5	58·5	1·060	62·0	58·7	1·053	61·8
Mangan	28	58·5	1·052	61·5							57·3	1·072	61·4	57·5	1·065	61·7
Zink	33	58·2	1·056	61·5							57·2	1·076	61·5			
Kalium	39	59·4	1·045	62·0	57·2	1·080	61·8	55·4	1·109	61·5	58·2	1·065	62·0	58·4	1·058	61·8
Strontium	44	57·9	1·070	61·9										56·9	1·088	61·6
Cadmium	56	57·2	1·078	61·8	55·0	1·113	61·2	53·2	1·142	60·7	56·0	1·098	61·5	56·2	1·091	61·7
Baryum	69	57·0	1·088	62·0										56·0	1·101	61·6
Blei	104													54·1	1·133	61·6
Silber	108													54·2	1·133	61·7

Gefrieren von Salzlösungen.

Untersuchungen über Gefrieren von Salzlösungen und Dichtigkeitsmaximum derselben von L. C. de Coppet und von Fr. Rüdorff sind bereits im Jahrgang 1871, 26 bis 35 mitbesprochen worden.

Uebersättigte Salzlösungen.

Tomlinson und Van der Mensbrugghe (1) glauben den experimentellen Beweis für folgende Sätze geliefert zu haben. 1) Eine übersättigte Lösung bleibt in einem vollständig von jeder fetten Substanz befreiten Gefäfs so lange flüssig, als eine freie oder die Wände des Gefäfses berührende Oberfläche nicht an einem oder mehreren Punkten eine wirkliche Spannungsverringerung erleidet. 2) Bringt man auf die Oberfläche einer übersättigten Lösung einen Tropfen einer Flüssigkeit von schwacher Spannung, so breitet er sich aus und ruft Krystallisation hervor, sei es plötzlich, sei es nach einigen Minuten. 3) Dagegen kann eine Flüssigkeit von grofser contractiler Kraft mit einer Lösung, auf welche sie nicht chemisch einwirkt, in Berührung gebracht werden ohne den Zustand derselben zu ändern. 4) Wie eine Flüssigkeit von schwacher Spannung eine übersättigte Lösung krystallisiren macht, so bedingt gleicherweise ein fester, mit einer dünneren oder dickeren Schicht der gleichen Flüssigkeit bedeckter Körper die plötzliche oder allmälige Krystallisation.

D. Gernez (2) kann sich nach Wiederholung der Versuche nur dem Satz 2) und dem Satz 4) anschliefsen und ist der Meinung, dafs Tomlinson und Mensbrugghe zweifelsohne den Quellen des Irrthums nicht genügend Rechnung getragen haben, wenn sie den Flüssigkeiten eine Wirkung zuschreiben, welche nur suspendirten Krystalltheilchen zukommt, wenn die Krystallisation eine plötzliche war, und in der Luft zerstreuten Krystall-

(1) Phil. Mag. [4] **44**, 223; Chem. News **25**, 281, 297; Lond. R. Soc. Proc. **20**, 342; im Ausz. Compt. rend. **75**, 254. — (2) Compt. rend. **75**, 1705.

stäubchen, wenn die Krystallisation später zur Erscheinung gelangte.

L. C. de Coppet (1) hat einige Beobachtungen über Uebersättigung von Chlornatriumlösungen mitgetheilt. Eine warm gesättigte und in einem offenen Gefäfs befindliche Kochsalzlösung wurde in eine Kältemischung gebracht und mit einem Thermometer umgerührt. Es setzte sich wenigstens anfangs Kochsalz ab und noch einige Grade oberhalb des Gefrierpunkts — 21° einer normal gesättigten Lösung erstarrte plötzlich die Flüssigkeit. Es scheint sonach das Hydrat NaCl, $2H_2O$ sich unterhalb 0° nicht zu zersetzen durch Berührung mit gewöhnlichem Kochsalz, dessen Anwesenheit jedenfalls die Bildung einer übersättigten Lösung nicht hindert. Bei weiteren Versuchen fand Coppet auf 100 Thl. Wasser folgende Mengen von wasserfreiem Kochsalz in Lösung : Uebersättigte Kochsalzlösung.

36·4	Thl.	bei	— 14°	vor	der plötzlichen	Krystallisation.	
32·5	„	„	„	nach	„	„	„
35·7	„	„	0°	„	„	„	„

Es entsprechen 36·4 Thl. Salz einer gesättigten Lösung von gewöhnlichem Chlornatrium bei etwa 35° nach Mulder. Die Leichtigkeit, mit welcher sich eine Kochsalzlösung übersättigen kann, erklärt, warum man mitunter eine gleiche Löslichkeit des Salzes für alle Temperaturen, mitunter auch eine gröfsere Löslichkeit bei 0° als bei gewöhnlicher Temperatur angenommen hat.

Nach Wislicenus geben heifse concentrirte Lösungen von milchsaurem Kalk $C_6H_{10}CaO_6$, $5\,H_2O$ beim Erkalten den Salzüberschufs nicht plötzlich, sondern nach und nach und sehr langsam ab. L. C. de Coppet (2) zieht nun aus Versuchen über übersättigte Lösungen von milchsauren Salzen folgende Schlüsse : Die Gegenwart von festem Uebersättigte Lösungen milchs. Salze.

(1) Compt. rend. 74, 328; Chem. News 25, 88. — (2) Ann. chim. phys. [4] 26, 539.

Calciumlactat in den übersättigten Lösungen dieses Salzes scheint die Niederschlagung des Ueberschusses des gelösten Salzes sehr zu beschleunigen. Doch erfolgt dieselbe nie plötzlich und fast vollständig, wie diefs bei übersättigten Lösungen von Natriumsulfat in Berührung mit einem Stückchen Na_2SO_4, $10H_2O$ der Fall ist. Die übersättigten Lösungen von Calciumlactat scheiden den Salzüberschufs leichter in mehr oder weniger freier Berührung mit der atmosphärischen Luft aus als wenn sie in einem hermetisch verschlossenen Gefäfse enthalten sind, in welch letzterem Falle jedoch immer nach längerer oder kürzerer Zeit die Ausscheidung beginnt. — Die normale Löslichkeit des *Zinklactats* bei 10° beträgt ungefähr 1 Th. wasserfreies Salz $C_6H_{10}ZnO_6$ auf 90 Th. Wasser.

Krystallisationstemperatur übersättigter Natriumsulfatlösungen.

L. C. de Coppet (1) hat Beobachtungen angestellt über die Temperatur der spontanen Krystallisation übersättigter Lösungen von Natriumsulfat. Die erlangten Ergebnisse bestätigen die Meinung von Loewel, wonach die Krystallisationstemperatur des Hydrats Na_2SO_4, $7H_2O$ im allgemeinen um so weniger niedrig liegt je concentrirter die Lösung ist. Aber es besteht keine bestimmte Beziehung zwischen der Concentration und der Erniedrigung der Krystallisationstemperatur unter die Temperatur der normalen Sättigung. Für die nämliche Lösung kann die Krystallisationstemperatur um mehrere Grade schwanken. Nach den jetzigen Beobachtungen beträgt die Erniedrigung der Krystallisationstemperatur immer mindestens 7° und meistens etwa 12° für Lösungen von 20 bis 35 Th. wasserfreiem Salz auf 100 Thl. Wasser. — Bezüglich der Krystallisationstemperatur des Hydrats Na_2SO_4, $10H_2O$ glaubt Coppet aus Seinen Versuchen schliefsen zu dürfen, dafs dieselbe bei raschem Abkühlen höher liege. Die Gegenwart von Krystallen von Na_2SO_4, $7H_2O$ in der Lösung

(1) Bull. soc. chim. [2] 17, 146 bis 155.

beeinflufst nicht merklich die Krystallisationstemperatur von $Na_2S\Theta_4$, 10 $H_2\Theta$. Der Einflufs der Concentration ist ebenfalls fast unmerklich. Jedenfalls ist es nicht richtig, dafs die spontane Krystallisation des Hydrats $Na_2S\Theta_4$, 10 $H_2\Theta$ stets genau bei —8° bis —7° erfolge, wie Violette und Baumhauer angenommen haben. Bezüglich der Stelle des Beginns der Krystallisation besteht keine Regelmäfsigkeit. Der erste Krystall bildet sich bald an der Röhrenwand, bald auf der Oberfläche oder im Inneren der Flüssigkeit. Im Allgemeinen krystallisiren Salzlösungen um so leichter, mit je beträchtlicheren Mengen man arbeitet.

Gestützt auf Seine (1) zahlreichen Untersuchungen über das Gefrieren von Salzlösungen weist L. C. de Coppet (2) nach, dafs das „neue Hydrat" des Natriumsulfats, dessen Bildung Ch. Tomlinson (3) bei und unterhalb —3·3° und C. Violette (4) bei —4° beobachtet haben wollen nur eine Mischung von Eis und dem wohlbekannten Hydrat $Na_2S\Theta_4$, 7 $H_2\Theta$ ist. Es sind nach Coppet bis jetzt nur bekannt die beiden Modificationen des wasserfreien Natriumsulfats (5) sowie das Hydrat mit 7 und dasjenige mit 10 Molekülen Wasser. Uebersättigte Natriumsulfatlösung.

A. Liversidge (6) gelangt durch Untersuchung gesättigter Lösungen von Natriumsulfat zu folgenden Schlüssen : 1) Flüssigkeiten und feste Körper wie Alkohol und Aetzkalk bedingen die Krystallisation nicht durch Wasserentziehung. 2) Feine Stäubchen wirken nicht als nuclei wenn der sonstige Eintritt letzterer sorgfältig verhütet wird. 3) Chemisch reine Krystalle des normalen Salzes $Na_2S\Theta_4$, 10 $H_2\Theta$ wirken als mächtige nuclei. 4) Krystalle des normalen Salzes werden in Natriumsulfat-

(1) Jahresber. f. 1871, 26. — (2) Chem. News **25**, 185; N. Arch. ph. nat. **45**, 173. — (3) Lond. R. Soc. Proc. **20**, 109; Chem. News **25**, 102; N. Arch. ph. nat. **44**, 169. — (4) Études sur la sursaturation; Paris 1867. — (5) Jahresber. f. 1871, 35. — (6) Lond. R. Soc. Proc. **20**, 497 bis 507.

lösungen beim freiwilligen Verdunsten nicht gebildet, sondern solche des modificirten inactiven Salzes.

Uebersättigte Gaslösungen.

F. C. Henrici (1) hat über die Wirkung fester Körper auf übersättigte Lösungen von Gasen Versuche angestellt. Derselbe zweifelt nicht daran, dafs die Verdichtung des lufterfüllten Wassers an den reinen Oberflächen der eingesenkten festen Körper die Ursache der Ausscheidung von Luftbläschen ist.

Ch. Tomlinson (2) bespricht die Wirkung eines *nucleus* (3) auf die Ausscheidung von Gas oder Dampt aus ihren übersättigten Lösungen.

Gasentwicklung aus Flüssigkeiten.

G. van der Mensbrugghe (4) veröffentlicht in einer vorläufigen Notiz folgende durch zahlreiche Versuche erwiesene Thatsache: Jedesmal wenn eine Flüssigkeit von starker Oberflächenspannung, welche Gase gelöst enthält, in Berührung gesetzt wird mit einer Flüssigkeit von schwacher Spannung, findet eine mehr oder weniger deutliche Entwicklung der in der ersteren gelösten Gase statt.

Theilung eines Körpers zwischen zwei Lösungsmitteln.

Berthelot und Jungfleisch (5) haben Untersuchungen angestellt über die Vertheilung eines Körpers zwischen zwei nicht mischbaren Lösungsmitteln. Im Allgemeinen wurde der zu untersuchende Körper in einer der beiden Flüssigkeiten gelöst, ein gewisses Volum der anderen Flüssigkeit zugefügt und bei constanter Temperatur heftig und anhaltend geschüttelt bis die Lösungsmittel einen constanten Gehalt an dem gelösten Körper zeigten, wozu manchmal 1 bis 2 Stunden erforderlich waren. Der Theilungscoëfficient, welcher das Verhältnifs der durch das nämliche Volum der beiden Flüssigkeiten gelösten Mengen angiebt, ist unabhängig von dem Volumverhältnifs der beiden Lösungsmittel, hängt aber ab von der Concentration

(1) Pogg. Ann. **147**, 555 bis 569. — (2) Phil. Mag. [4] **42**, 205. — (3) Vgl. Tomlinson, Jahresber. f. 1870, 44. — (4) Pogg. Ann. **146**, 623; Ann. chim. phys. [4] **26**, 318; Compt. rend. **74**, 1038; Phil. Mag. [4] **43**, 399. — (5) Ann. chim. phys. [4] **26**, 396.

und von der Temperatur. Berthelot und Jungfleisch weisen diefs nach durch Mittheilung der Zahlenwerthe ihrer Versuche mit Bernsteinsäure, Wasser und Aether; Benzoësäure, Wasser und Aether; Oxalsäure, Wasser und Aether; Aepfelsäure, Wasser und Aether; Essigsäure, Wasser und Aether; Ammoniak, Aether und Wasser; Brom, Wasser und Schwefelkohlenstoff; Jod, Wasser und Schwefelkohlenstoff. Berthelot (1) knüpft hieran Betrachtungen über die Gesetze der Theilung eines Körpers zwischen zwei Lösungsmitteln und erwähnt, dafs, so lange es sich nur um verdünnte Lösungen handelt, zwei gleichzeitig vorhandene Körper sich zwischen zwei Lösungsmitteln ebenso vertheilen, wie wenn jeder allein vorhanden wäre.

Löslichkeit und sp. Gew. von Kalium- und Natriumsalzen.

D. Page und A. D. Keightley (2) haben das spec. Gewicht und den Salzgehalt gesättigter Lösungen von Kalium-Chlorid, -Nitrat und -Sulfat und von Natriumchlorid und -Nitrat bei 15·6°, ferner das spec. Gew. eines jeden dieser Salze bei 15·6° und die Löslichkeit der genannten Salze bei Gegenwart eines oder zweier der übrigen bestimmt. Die Lösungen wurden bei einer constanten Temperatur von 15·6° bereitet, nur wo in der nächstfolgenden Tabelle bei dem nämlichen Salze zwei Zahlen verzeichnet sind, bezieht sich die zweite auf eine bei 100° gesättigte und hiernach auf 15·6° erkaltete Lösung.

Löslichkeit und spec. Gewicht bei 15·6° :

Salz	Salzgehalt in 100 Thl. d. gesättigten Lösung	Salzgehalt auf 100 Thl. Wasser	Wassergehalt auf 1 Th. Salz	Spec. Gewicht der gesättigten Lösung	Spec. Gewicht des Salzes
NaCl	26·84	35·76	2·79	1204·03	2·06
	26·61	36·26	2·75	1206·98	
KCl	24·74	32·88	3·04	1171·10	2·24
	24·84	33·06	3·02	1171·82	
$NaNO_3$	45·71	84·21	1·18	1137·81	1·90
	45·85	84·69	1·18	1378·43	
KNO_3	20·66	26·04	3·84	1141·28	2·07
	20·82	26·30	3·80	1142·25	
K_2SO_4	8·48	9·26	10·79	1176·84	

(1) Ann. chim. phys. [4] 26, 406. — (2) Chem. Soc. J. [2] 10, 566.

Löslichkeit gemischter Salze bei 15·6° und spec. Gew. der Lösungen :

Salzcombination	Salzgehalt in 100 Th. Lösung	Salzgehalt auf 100 Th. Wasser	Spec. Gew. der Lösung
KCl	9·62	13·92	1233·74
NaCl	21·21	30·65	
$KN\Theta_3$	15·29	34·53	1478·22
$NaN\Theta_3$	40·39	91·16	
$KN\Theta_3$	18·79	32·32	1380·92
NaCl	23·03	39·57	
$K_2S\Theta_4$	4·99	7·19	1241·51
NaCl	25·52	36·71	
KCl	0·82	1·39	1329·74
NaCl	22·51	38·58	
$KN\Theta_3$	18·33	31·44	
NaCl	12·65	26·44	1438·63
$NaN\Theta_3$	25·68	53·68	
$KN\Theta_3$	13·83	28·92	
$K_2S\Theta_4$	3·19	4·69	1250·42
KCl	6·88	10·11	
NaCl	21·88	32·15	

Lösung von Calciumcarbonat in kohlens. Wasser.

Th. Schlösing (1) hat die Löslichkeit des kohlensauren Kalks in kohlensaurem Wasser untersucht. Durch reines Wasser von constanter Temperatur, welches mit einem Ueberschuſs von Calciumcarbonat in Berührung war, wurde eine für jeden einzelnen Versuch constante Mischung von Luft mit Kohlensäure geleitet bis vollständiges Gleichgewicht zwischen den auf einander einwirkenden Körpern eingetreten war, und dann wurde in der filtrirten Lösung die Kohlensäure und der Kalk bestimmt. Dabei wurde für die verschiedenen Versuche der Kohlensäuredruck vom schwächsten bis zu dem erreichbar stärksten gewechselt und für sonst gleiche Verhältnisse auch die Temperatur geändert. Aus den mitgetheilten Zahlenwerthen leitet sich folgendes Ergebniſs ab : Bei Gegenwart von überschüssigem Calciumcarbonat und einer Atmosphäre von constantem Kohlensäuregehalt löst das Wasser zugleich freie Kohlensäure, neutrales Carbonat und Dicarbonat. Die Auflösung

(1) Compt. rend. 74, 1552; 75, 70.

der Kohlensäure erfolgt wie in reinem Wasser bei Abwesenheit von Carbonat und gemäfs dem Absorptionsgesetz. Die Auflösung des neutralen Carbonats erfolgt wie in reinem Wasser bei Abwesenheit von Kohlensäure. Die Menge des Dicarbonats hängt für eine gegebene Temperatur von der Spannung der in der Gasatmosphäre enthaltenen Kohlensäure ab. Schlösing drückt diese Abhängigkeit aus in der Form $x^m = ky$, in welcher x die Spannung und y das Dicarbonat bezeichnet und m und k durch die Resultate zweier Versuche zu bestimmen sind. — Alles was von dem Calciumcarbonat gesagt wurde gilt auch für *Baryumcarbonat*, welches gleichen Versuchen unterworfen wurde.

Ch. R. C. Tichborne (1) hat die Einwirkung der Wärme auf Lösungen von *hydratwasserhaltigen Salzen* untersucht indem Er solche des *Kobalts*, *Kupfers* und *Nickels* anwandte. Neutrale wässerige Lösungen der Chloride, z. B. eine hellrosenrothe des Kobaltchlorürs, ändern nicht ihre Farbe beim Sieden unter gewöhnlichem Luftdruck. Aber in jedem Fall, in welchem eine Farbenverschiedenheit erwiesen ist zwischen dem trocknen und dem hydratwasserhaltigen Salz, konnte die Entwässerung des Salzes durch Verstärkung des Drucks erreicht werden. Am wichtigsten ist der beobachtete entgegengesetzte Einflufs der Verdünnung auf die Salze, welche unter Bildung eines basischen Salzes oder von Basis sich dissociiren wie Chrom- und Eisensalze (2) und auf diejenigen, welche nur eine Entwässerung erleiden. Bei den ersteren wird die Zersetzungstemperatur durch Verdünnung erniedrigt, bei den letzteren erhöht, wie folgende Zusammenstellung lehrt:

Dissociation gelöster Verbindungen.

(1) Chem. News 25, 183. — (2) Tichborne, Jahresber. f. 1871, 114.

Dissociation des Eisenchlorids unter Abscheidung von Basis :			Dissociation des Kobaltchlorürs unter Abscheidung des Hydratwassers :		
Procentgehalt der Lösungen an wasserhaltigem Salz	Dissociationstemperatur	Farbe	Procentgehalt der Lösungen an wasserhaltigem Salz	Dissociationstemperatur	Farbe
50	über 100°	—	50	60° 100	geändert blau
10	94	—	25	85 135	geändert blau
5	82	—	10	130 207	geändert blau

Dissociation gelöster Salze.

H. C. Debbits (1) hat die Dissociation von einigen *Ammonsalzen* und einigen *Acetaten* in wässeriger Lösung untersucht. Die in nachfolgender Zusammenstellung benannten Ammonsalze verlieren Ammoniak sowohl beim Kochen ihrer Lösungen als bei gewöhnlicher Temperatur; ja selbst bei 0° wurde einer gesättigten Lösung von Ammoniumacetat durch einen Wasserstoffstrom Ammoniak entzogen. Die Menge des freien Ammoniaks im Destillate war der Concentration der Lösung proportional. Aus Seinen Versuchen hat Debbits berechnet, dafs in Lösung dissociirt sind von

Natrium-Acetat	0·14 Proc. bei 100° bis 102°		Ammonium-Chlorid	0·062 bei 100°
Baryum- „	0·064 „ „ 100° bis 101·5		-Nitrat	0·072 „ „
Blei- „	5·0 „ „ 100°		-Sulfat	1·1 „ „
Silber- „	0·72 „ „ „		-Oxalat	6·7 „ „
			-Acetat	7·0 „ „

Für Ammonium-Chlorid und -Acetat, bei denen Säure mit überdestillirt, sind diese Zahlen nur als Maxima zu betrachten.

Diosmose.

J. Baranetzky (2) hat diosmotische Untersuchungen veröffentlicht. Nach einem Ueberblick über die einschlägigen

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 820 (Corresp.). — (2) Pogg. Ann. 147, 195 bis 245.

Arbeiten anderer Forscher, in welchem jedoch die Untersuchungen von Eckhard (1) nicht berücksichtigt sind, wird zunächst von dem Einflufs gehandelt, welchen verschiedene physikalische Eigenschaften der Membran auf den Durchgang der Salze durch dieselbe ausüben. Die betreffenden Versuche haben zu den folgenden Ergebnissen geführt: 1) Die Salzmengen, welche auf eine gegebene Menge Wasser durch die Membranen durchgehen (bzw. die endosmotischen Aequivalente) werden von der Quellbarkeit der Membran in hohem Grade beeinflufst; 2) dieselben sind ebenso von der Dichte der Membran abhängig; 3) die Beziehungen zwischen den relativen Salzmengen, welche bei verschiedenen Concentrationen ihrer Lösungen durch die Membranen durchgehen, bleiben bei verschiedenen (benetzbaren ?) Membranen wesentlich unverändert. Im Gange seiner weiteren Untersuchungen findet Baranetzky vielfache Beweise für die Richtigkeit der Brücke'schen Theorie, wonach die verschiedene Anziehung der diosmirenden Flüssigkeit zu der Substanz der Membran eine nothwendige Bedingung für die Erscheinung der Endosmose ist, und zwar in der Weise, dafs die stärker von der Membran angezogene Flüssigkeit ihr Volum bei der Diosmose verringern, die andere vergröfsern mufs. Diosmose.

Becquerel (2) hat den Einflufs des Drucks bei den Erscheinungen der Endosmose und der Exosmose untersucht. Der sofort nach Erhebung des Niveau's der einen Flüssigkeit über dasjenige der anderen durch die Endosmose zur Wirkung kommende Druck veranlafst eine Filtration durch die Scheidewand von der stärker gedrückten Flüssigkeit zu der weniger gedrückten. Durch Versuche mit Pergamentpapier, mit thierischer Blase und mit einem porösen Gefäfs von unglasirtem Porcellan, bei welchen der Einflufs des Drucks auf die Exosmose.

(1) Jahresber. f. 1866, 73. — (2) Compt. rend. 75, 50; Phil. Mag. [4] 44, 223.

Einfluſs des Drucks auf die Exosmose.

Ueberdruck der einen Flüssigkeit bis zu 2500 mm Flüssigkeitshöhe betrug, zeigte sich ein constantes Verhältniſs zwischen den durchgeflossenen Flüssigkeitsmengen und dem mittleren Druck. Die Genauigkeit der Beobachtungen wird gestört in Folge der Entwicklung der in dem Wasser und dem Diaphragma enthaltenen Luft an der äuſseren Wand und durch die Unregelmäſsigkeit des Kalibers in der Länge des Rohrs. Beim Durchgang durch unglasirtes Porcellan ergaben sich folgende Verhältniſszahlen zwischen den mittleren Drucken und den durchfiltrirten Flüssigkeitsmengen bei 15 bis 20°:

Chlorwasserstoffsäure	0·187	mit ihrem Volum Wasser verdünnt.
Destillirtes Wasser	0·165	
Ammoniak	0·189	
Chlorcalcium, gelöst bei 35°	0·055	

Arbeitet man mit thierischer Blase, so dehnen sich nach einigen Stunden die Zellen aus und die Coëfficienten nehmen allmälig bis zum Doppelten zu, während sich bei porösem Porcellan ein regelmäſsiger Verlauf des Ausflusses zeigt. — Auch mit Natriumsulfatlösung und Calciumnitratlösung, welche Flüssigkeiten bei der Einwirkung auf einander einen unlöslichen krystallinischen Niederschlag bilden, wurde experimentirt. — Bei Versuchen mit entfibrinirtem Blut bei Drucken von 150 mm Quecksilberhöhe, welche denjenigen des Bluts in den Arterien gleichkommen, fand nur Filtration des Serums statt. Demnach entstammt die Exosmose zum Theil einer Filtration, welche durch den Druck der von der Endosmose herrührenden Flüssigkeitssäule veranlaſst wird. Begreiflicherweise war dieselbe wenig merklich bei den Versuchen von Graham (1), welcher mit Apparaten von groſsen Oberflächen arbeitete, die den durch Endosmose entstehenden Säulen nur eine geringe Höhe gewährten.

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 66; f. 1851, 7; f. 1856, 50; f. 1861, 62.

Gefrieren des Wassers.

Ch. Martins und G. Chancel (1) haben die physikalischen Verhältnisse beim Sprengen von Hohlgeschossen durch Gefrieren von Wasser untersucht. Wie stark auch der Frost war, so sank doch die Temperatur des eingeschlossenen Wassers im Augenblick des Zerreisens der gufseisernen Wände, welches ohne Herumschleudern von Sprengstücken vor sich geht, nicht unter —4·2°. Der Betrag des gefrorenen Wassers schwankte zwischen 20 und 30 Proc. der ganzen Menge. Hierdurch wird ein Druck erzeugt, welcher das Gesammtvolum um $^1/_{45}$ bis $^1/_{35}$ verringert. Zum Zerreifsen der Hohlgeschosse war ein mittlerer Druck von 520 atm erforderlich.

Gefrierverzug beim Wasser.

G. Krebs (2) beschreibt einen Apparat zur Demonstration eines Gefrierverzugs beim Wasser.

Nach Tellier (3) kann gewöhnliches Wasser ohne zu Gefrieren auf —3° oder —4° in einem Glasgefäfs erkaltet und lebhaft bewegt werden. Ein sehr heftiger Stofs jedoch bedingt häufig das Gefrieren, welches sofort beim Einbringen eines Eisstückchens eintritt unter Bildung von Eisnadeln, welche die Masse durchziehen, und unter Temperaturerhöhung auf 0°. Diese Erscheinungen entsprechen denjenigen, welche sich bei übersättigten Lösungen zeigen.

Schmelzpunktsbestimmung.

E. Kopp (4) empfiehlt statt des Schwefelsäure- oder Oelbades für Schmelzpunktsbestimmungen das Quecksilberbad, welches bei besserem Leitungsvermögen nicht die störenden dicken Dämpfe entwickelt. Die Krystalle oder das Pulver des zu untersuchenden Körpers werden einfach auf das Quecksilber gelegt und mit einem aus dünnem Glas geblasenen Trichterchen bedeckt, um den Luftwechsel und die Abkühlung von aufsen zu verhüten. — Zur Bestimmung des Erweichungspunkts wird die Substanz geschmolzen in ein kleines konisches Capillarröhrchen ge-

(1) Ann. chim. phys. [4] **26**, 548 bis 560. — (2) Pogg. Ann. **146**, 94. — (3) Compt. rend. **75**, 506. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 145 (Corresp.).

bracht, nach dem Erstarren das Röhrchen ungefähr 0·5 bis 1 cm unter das Niveau des Quecksilbers getaucht und das Bad langsam erhitzt. Sowie die Temperatur den Grad erreicht, bei welchem die Substanz zu erweichen oder zu schmelzen beginnt, treibt der Druck des Quecksilbers dieselbe in die Höhe und sie wird sichtbar.

Bestimmung der Schmelz- und Erstarrungstemperatur der Fette.

Fr. Rüdorff (1) ist durch den Aufsatz von Wimmel (2) über die Bestimmung der Schmelz- und Erstarrungstemperatur bei den Fetten zum nochmaligen Zurückkommen auf diesen Gegenstand veranlaſst worden. Nach Ihm sehen sämmtliche zur Bestimmung des Schmelzpunkts der Fette bisher vorgeschlagenen Verfahren einen gewissen Grad des Erweichens als Schmelzen an. Bestimmt man die Erstarrungstemperatur in der früher (3) angegebenen Weise und notirt den Gang des eingetauchten Thermometers von Minute zu Minute, so sinkt bei einigen Fetten die Temperatur bis zu einem gewissen Werthe, bleibt dann eine Zeit lang constant und sinkt von da an weiter. Diese constante Temperatur ist noch dadurch bemerkenswerth, daſs das Fett während der Dauer derselben erstarrt, so daſs dieselbe als Erstarrungspunkt zu betrachten ist. Beispielsweise zeigte eine zur Kerzenfabrikation verwandte *Stearinsäure* folgende Temperaturen von Minute zu Minute an : 60·0, 56·7, 56·1, 55·6, 55·3, 55·2, 55·2, 55·2, 55·2, 55·2, 55·1, 55·0, 54·9, 54·8. Bei 55·1° war die Masse fest. In derselben Weise ergaben drei andere Sorten Stearinsäure die constanten Temperaturen 55·7, 55·8, 54·5°; vier verschiedene Sorten *Paraffin* 49·6, 52·8, 53·0, 53·3°; zwei Sorten *Wallrath* 43·7, 44·2°; drei Sorten gelbes *Wachs* 61·4, 62·6, 62·8°; weiſses Wachs 61·6°. Bei diesen Fetten läſst sich der Erstarrungspunkt mit groſser Sicherheit und hinreichender Genauigkeit bestimmen. Der ver-

(1) Pogg. Ann. **145**, 279 bis 290; Chem. Centr. 1872, 220. — (2) Jahresber. f. 1871, 25. — (3) Jahresber. f. 1870, 47.

schiedene Erstarrungspunkt verschiedener Proben erklärt sich aus der ungleichen Beschaffenheit derartiger Producte. Bei einer anderen Gruppe von Fetten und zwar vorzugsweise bei den eigentlichen Glyceriden sinkt die Temperatur bis zu einem gewissen Grade, während die geschmolzene Masse mehr oder weniger erstarrt, dann steigt die Temperatur um mehrere Grade, wobei meistens ein völliges Festwerden eintritt. Die von Minute zu Minute notirten Temperaturen der geschmolzenen und unter Umschütteln erkalteten *Cacaobutter* mag das Verhalten der Fette dieser Gruppe zeigen : 30·0, 28·7, 27·9, 26·5, 25·4, 24·5, 23·6, 22·8, 22·4, 22·2, 22·2, 22·4, 22·6°. Die Masse ist ganz fest geworden und die Temperatur steigt langsam auf 27·8°, welche Temperatur etwa $^1/_2$ Stunde lang constant anhält, worauf ein langsames Sinken des Thermometers eintritt. Es ist aber die Temperatur, bis zu welcher sich die geschmolzenen Fette abkühlen lassen und von welcher an wieder ein Steigen stattfindet, nicht constant, weil der Zustand des Ueberkaltens sehr leicht eintritt und daher der „natürliche Erstarrungspunkt“, als welchen Wimmel diesen Wendepunkt in der Temperatur bezeichnet, ein schwankender. Dagegen ist bei vielen Fetten das Maximum constant, bis zu welchem die Temperatur beim Erstarren wieder steigt. Wie Rüdorff in der früheren Mittheilung gezeigt hat ist eine solche constante Temperatur beim *Japanwachs* die von 50·8° und wie aus obigen Zahlen hervorgeht bei der *Cacaobutter* 27·8°; bei der *Muskatbutter* steigt die Temperatur auf 41·8°. Es läſst sich also bei den meisten Fetten nur die Bestimmung des Erstarrungspunkts mit einiger Genauigkeit ausführen. Aber beim *Hammel- und Rindertalg* gelingt auch dieses nicht, sondern es läſst sich von diesen Fetten nur sagen, daſs ersteres zwischen 32 und 36° und letzteres zwischen 27 und 35° fest werde.

Bestimmung der Schmelz- und Erstarrungstemperatur der Fette.

J. Thomson (1) stellt Betrachtungen an über den

Sieden und Condensiren.

(1) Phil. Mag. [4] 43, 227.

plötzlichen Wechsel beim Sieden oder Condensiren mit Bezug auf die Continuität des flüssigen Zustands der Materie (1).

Siedepunkts-regelmäfsigkeiten.

C. Schorlemmer (2) hat auch die Siedepunkte einiger von den normalen Paraffinen sich ableitender homologer Reihen zusammengestellt und zum Theil wie bei den Anfangsgliedern der Paraffine (3) eine regelmäfsgie Abnahme der Siedepunktsdifferenzen homologer Glieder bei zunehmendem Molekulargewicht erkannt. In den nachstehenden Reihen der *Jodide, Bromide, Chloride* und *Acetate* der *normalen Alkoholradicale* nimmt der Unterschied zwischen den Siedepunkten stetig um 2° ab.

		Siedepunkte beobachtet	Siedepunkte berechnet	Siedepunkts-Unterschiede
Normale Jodide:				
Methyl-	ΘH_3J	40·0°	40°	
Aethyl	Θ_2H_5J	72·0	72	32°
Propyl	Θ_3H_7J	102·0	102	30
Butyl	Θ_4H_9J	129·6	130	28
Pentyl	$\Theta_5H_{11}J$	155·4	156	26
Hexyl	$\Theta_6H_{13}J$	179·5	180	24
Heptyl	$\Theta_7H_{15}J$		202	22
Octyl	$\Theta_8H_{17}J$	221·0	222	20
Normale Bromide:				
Aethyl-	Θ_2H_5Br	39·0°	39°	
Propyl	Θ_3H_7Br	71·0	71	32°
Butyl	Θ_4H_9Br	100·4	101	30
Pentyl	$\Theta_5H_{11}Br$	128·7	129	28
Hexyl	$\Theta_6H_{13}Br$		155	26
Heptyl	$\Theta_7H_{15}Br$		179	24
Octyl	$\Theta_8H_{17}Br$	199·0	201	22
Normale Chloride:				
Aethyl-	Θ_2H_5Cl	12·5°	13°	
Propyl	Θ_3H_7Cl	46·4	46	33°
Butyl	Θ_4H_9Cl	77·6	77	31
Pentyl	$\Theta_5H_{11}Cl$	105·6	106	29
Hexyl	$\Theta_6H_{13}Cl$		133	27
Heptyl	$\Theta_7H_{15}Cl$		158	25
Octyl	$\Theta_8H_{17}Cl$	180·0	181	23

(1) Vgl. Andrews, Jahresber. f. 1870, 25. — (2) Chem. News 25, 101. — (3) Jahresber. f. 1871, 369.

Siedepunktsregelmäßigkeiten.

Normale Acetate :		Siedepunkte beobachtet	Siedepunkte berechnet	Siedepunkts-Unterschiede
Aethyl-	$C_4H_8O_2$	74·0°	74°	
Propyl	$C_5H_{10}O_2$	102·0	101	27°
Butyl	$C_6H_{12}O_2$	125·1	126	25
Pentyl	$C_7H_{14}O_2$	148·4	149	23
Hexyl	$C_8H_{16}O_2$	168·7	170	21
Heptyl	$C_9H_{18}O_2$		189	19
Octyl	$C_{10}H_{20}O_2$	207·0	208	19

In der Reihe der *normalen Alkohole* bleibt die Siedepunktsdifferenz die gleiche, nämlich ungefähr 19° :

Normale Alkohole :		Siedepunkte beobachtet	Siedepunkte berechnet	Siedepunkts-Unterschiede
Aethyl-	C_2H_6O	78·4°	78·4°	
Propyl	C_3H_8O	97·0	97·0	18·6°
Butyl	$C_4H_{10}O$	116·0	116·0	19
Pentyl	$C_5H_{12}O$	137·0	135·0	19
Hexyl	$C_6H_{14}O$	156·6	154·0	19
Heptyl	$C_7H_{16}O$		173·0	19
Octyl	$C_8H_{18}O$	192·0	192·0	19

In der Reihe der *normalen fetten Säuren* ist die Differenz zwischen den Siedepunkten der niedrigeren Glieder ebenfalls constant, nämlich 22°; aber aufwärts wird sie geringer :

Normale fette Säuren :		Siedepunkte beobachtet	Siedepunkte berechnet	Siedepunkts-Unterschiede
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	118·0°	118°	
Propionsäure	$C_3H_6O_2$	140·6	140	22°
Buttersäure	$C_4H_8O_2$	163·2	162	22
Pentylsäure	$C_5H_{10}O_2$	184·5	184	22
Hexylsäure	$C_6H_{12}O_2$	204·5	206	22
Heptylsäure	$C_7H_{14}O_2$	220·0		
Octylsäure	$C_8H_{16}O_2$	238·0		
Nonylsäure	$C_9H_{18}O_2$	254·0		

E. Linnemann (1) hat die *Siedepunktsdifferenzen homologer Reihen* mittels der von Ihm beobachteten Siedepunkte (2) festgestellt und ist dadurch zu folgenden Sätzen

(1) Ann. Chem. Pharm. 162, 39. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1871,

Siedepunkts-regelmässig-keiten.

gelangt : 1) Einer gleichen Zusammensetzungsdifferenz entspricht *keine* gleiche Siedepunktsdifferenz. 2) Die Siedepunktsdifferenz nimmt in der Mehrzahl der jetzt beobachteten Reihen, wenigstens bei den Anfangsgliedern, mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt ab (vergl. auch S. 34). 3) In manchen Reihen ist die Siedepunktsdifferenz fast gleich, in anderen dagegen nimmt sie mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt sogar zu. 4) Die isomeren intermediären Aether der Fettalkohole und Fettsäuren haben *keinen* gleichen Siedepunkt. — Diese Sätze folgen in überzeugender Weise aus der nachfolgenden Zusammenstellung der Siedepunktsbestimmungen :

	Chlorüre			Bromüre			Jodüre		
	Siedepunkt	Differenz	Abnahme	Siedepunkt	Differenz	Abnahme	Siedepunkt	Differenz	Abnahme
Butyl-	77·96			99·88			129·81		
		31·48			29·06			27·63	
Propyl-	46·48		2·82	70·82		2·98	102·18		2·21
		34·30			32·04			29·84	
Aethyl-	12·18			38·78			72·34		

	Fettalkohole				Fettsäuren		
	Siedepunkt	Differenz	Zunahme		Siedepunkt	Differenz	Abnahme
Butyl-	116·88			Butter-	162·32		
		19·47				21·66	
Propyl-	97·41		0·59	Propion-	140·66		0·90
		18·88				22·56	
Aethyl-	78·53			Essig-	118·10		

	Essigsäureäther			Propionsäureäther			Buttersäureäther		
	Siedepunkt	Differenz	Abnahme	Siedepunkt	Differenz	Abnahme	Siedepunkt	Differenz	Abnahme
Butyl-	124·30			145·99			164·77		
		22·32			23·55			21·35	
Propyl-	101·98		2·66	122·44		0·09	143·42		1·00
		24·98			23·64			22·3	
Aethyl-	77·00			98·82			121·07		

Siedepunktsregelmäßigkeiten.

	Aethyläther			Propyläther			Butyläther		
	Siedepunkt	Differenz	Zunahme	Siedepunkt	Differenz	Zunahme	Siedepunkt	Differenz	Abnahme
buttersaurer	121·06			143·42			164·77		
		22·26			20·98			18·78	
propions.	98·80		0·46	122·44		0·52	145·99		2·91
		21·80			20·46			21·69	
essigsaurer	77·00			101·98			124·30		

Benzoësäureäther:

	Siedepunkt	Differenz	Abnahme
Butyl-	247·32		
		17·85	
Propyl-	229·47		0·46
		18·31	
Aethyl-	211·16		

Isomere intermediäre Aether:

		Siedepunkt	Differenz
$C_5H_{10}O_2$	Essigsäure-Propyläther	101·98	3·18
	Propionsäure-Aethyläther	98·80	
$C_6H_{12}O_2$	Essigsäure-Butyläther	124·30	1.86
	Propionsäure-Propyläther	122·44	1·43
	Buttersäure-Aethyläther	121·01	
$C_7H_{14}O_2$	Propionsäure-Butyläther	145·99	2·75
	Buttersäure-Propyläther	143·42	

Js. Pierre und Ed. Puchot (1) haben die nachverzeichneten Siedepunkte der *Gährungs*-Alkohole und ihrer Derivate beobachtet :

Siedepunkte der Gährungsalkohole und ihrer Derivate.

Siedepunkte der Gährungs-Alkohole und ihrer Derivate :

	Alkohol	Chlorür	Bromür	Jodür	Acetat	Propionat	Butyrat	Valerianat	Aldehyd	Säuren	
Methyl-	63°		13°	43·8°	59°		93°				
Aethyl-	78·3	11°	40·7	70·0	73	100°	118	135·5	22°		
Propyl-	98	46·5	72	104·5	103	125	135	157	46	Propionsäure	141·5°
Butyl-	108	69	90·5	122·5	116·5	135·7	149·5	173·4	62	Buttersäure	155·5
Amyl-	130	101·8					170·3	190	92·5	Valeriansäure	178

(1) Compt. rend. 75, 1440.

Die angeknüpften Bemerkungen von Pierre und Puchot über die Siedepunktsregelmäfsigkeiten homologer Verbindungen sind insofern nicht zutreffend, als die Glieder der vorstehenden Vertikalreihen nicht durchgehends homolog sind, sondern verschiedenen homologen Reihen angehören.

Siedepunkt von Alkohol-Wasser-Gemischen.

Nach Bellanger (1) schwankt der Siedepunkt von Mischungen von Wasser und käuflichem Alkohol nach verschiedenen Verhältnissen zwischen 91·5⁰ und 99·5⁰.

Gemeinsame Destillation von Wasser und Butyljodid.

Js. Pierre (2) hat die gleichzeitige Destillation von Wasser und Butyljodid untersucht. Beim Sieden lösen sich Tropfen des in Folge seines gröfseren spec. Gewichts 1·6 die untere Schicht bildenden Butyljodids von anhaftenden Dampfblasen emporgezogen von seiner Oberfläche ab, durchdringen das Wasser und fallen dann wieder zurück. Während das Butyljodid für sich bei 122·5⁰ siedet hat das Gemenge mit Wasser einen constanten Siedepunkt von 96⁰ und in dem Destillat finden sich jederzeit auf 21 Volume Wasser 79 Volume Jodid bis eine der beiden Flüssigkeiten vollständig überdestillirt ist.

Gastheorie.

V. v. Lang (3) giebt zur dynamischen Theorie der Gase weitere Ableitungen für die Wärmemenge und die Wärmeleitung der Gase. Insbesondere transformirt Er die von Ihm (4) gegebene Ableitung derart, dafs statt des früheren Factors $^1/_{12}$ der von den genauen Beobachtungen Stefan's (5) übes das Leitungsvermögen der Luft geforderte Factor $^1/_4$ herauskommt.

S. Subic (6) leitet in zwei Abhandlungen über die Constanten der Gase meist durch Clausius, Boltzmann, Zeuner schon entwickelte Ergebnisse ab.

(1) Compt. rend. **74**, 1138. — (2) Compt. rend. **74**, 224. — (3) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **65**, 415; Pogg. Ann. **147**, 157. — (4) Jahresber. f. 1871, 47. — (5) Dieser Jahresber. S. 44. — (6) Pogg. Ann. **145**, 302 bis 317; **147**, 452 bis 468.

L. Boltzmann (1) hat in einer umfangreichen Abhandlung weitere Studien über das Wärmegleichgewicht unter Gasmolekülen niedergelegt. Wenigstens die Ziele der angestellten Betrachtungen und ausgeführten mathematischen Entwicklungen mögen hier durch die Wiedergabe eines Theils der einleitenden Bemerkungen angedeutet werden. Will man nicht blos beiläufige Werthe der in der Gastheorie vorkommenden Gröſsen muthmaſsen, sondern eine exacte Theorie derselben in Angriff nehmen, so muſs vor allem die Wahrscheinlichkeit der verschiedenen Zustände bestimmt werden, welche an einem und demselben Moleküle im Verlaufe einer sehr langen Zeit und an den verschiedenen Molekülen gleichzeitig vorkommen, d. h. es muſs berechnet werden, wie sich die Zahl jener Moleküle, deren Zustand zwischen gewissen Grenzen liegt, zur Gesammtanzahl der Moleküle verhält. Es sei dieses Problem bereits von Maxwell und von Boltzmann in verschiedenen Abhandlungen behandelt worden, ohne daſs jedoch bis jetzt eine vollständige Lösung gelungen wäre. In der That scheint dieselbe namentlich in dem Falle, wo jedes Molekül wieder aus mehreren materiellen Punkten, den Atomen, besteht, sehr schwierig, da man die Bewegungsgleichungen bereits für einen Complex von 3 Atomen nicht mehr zu integriren vermag. Allein bei näherer Betrachtung erweist es sich als doch nicht so unwahrscheinlich, daſs sich jene Wahrscheinlichkeit aus den bloſsen Bewegungsgleichungen ohne deren Integration wird ableiten lassen. Denn die zahlreichen einfachen Gesetze über das Verhalten der Gase zeigen, daſs der Ausdruck für jene Wahrscheinlichkeit gewisse allgemeine, von der speciellen Natur der Gase unabhängige Eigenschaften besitzen muſs, und gerade derartige allgemeine Gesetze lassen sich nicht selten schon aus den bloſsen Bewegungsgleichungen ableiten, ohne daſs

Gastheorie.

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 66, 275 bis 370.

deren Integration dazu erforderlich wäre. Boltzmann hat nun versucht, das Problem für Gasmoleküle, die aus beliebig vielen Atomen bestehen, der Lösung zuzuführen. Derselbe betrachtet zunächst einatomige und hierauf mehratomige Gasmoleküle.

Gastheorie.

G. Recknagel (1) hat die von Ihm (2) aufgestellte Gleichung $Pv = A_0 (1 + \alpha t)\left((1 - \frac{B_t}{v}\right) \ldots$ durch die Beobachtungsresultate von Andrews (3) an Kohlensäure geprüft und eine theilweise sehr befriedigende Uebereinstimmung gefunden.

Gase und Dämpfe.

Ph. Gladbach (4) giebt mathematische Entwicklungen des gesetzmäſsigen Verhaltens von Gasen und Dämpfen.

Zusammendrückbarkeit von Gasen bei hohen Temperaturen.

Amagat (5) hat die Zusammendrückbarkeit des *Wasserstoffs* und der *Luft* bei hohen Temperaturen untersucht, bei welchen sich ein unter dem Druck von 2 atm stehendes Gasvolum nach Oeffnung eines Hahns auf das doppelte Volum ausdehnte. Es ergaben sich nachstehende Versuchswerthe für $\frac{pv}{p_1 v_1}$:

Temperatur	Luft	Wasserstoff
100°	1·00011	—
250	1·00025	0·99986
320	1·00018	—

Hiernach stehen beide Gase dem Mariotte'schen Gesetz nahe, welchem Grenzgesetz alle Gase bei Temperaturerhöhung zustreben (6) und von welchem auch der Wasserstoff nicht im entgegengesesetzten Sinn abweicht.

Gase gegen Druck.

Mendelejeff's (7) neue Ansichten über die Volumveränderung der Gase durch Druck mögen bis zur Be-

(1) Pogg. Ann. 145, 469 bis 480. — (2) Jahresber. f. 1871, 43. — (3) Jahresber. f. 1870, 25. — (4) Pogg. Ann. 145, 318 bis 328. — (5) Compt. rend. 75, 479. — (6) Vgl. Amagat's entsprechende Versuche mit schwefliger Säure, Ammoniak und Kohlensäure Jahresber. f. 1869, 69; f. 1871, 55. — (7) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 332 (Corresp.)

stätigung durch die von Ihm in Aussicht gestellten Versuche bis zu 150 atm Druck unerörtert bleiben.

Amagat (1) hat folgende Ausdehnungscoëfficienten gefunden: Ausdehnung feuchter Gase.

	trocken	feucht
Luft :	0·00367,	0·00368 bis 0·00369;
Schweflige Säure :	0·00390,	0·00395 bis 0·00396.

Wenn man demnach nur einige Sorgfalt beim Trocknen der Gase anwendet, so wird durch die Anwesenheit geringer Wasserdampfmengen die Ausdehnung nicht in dem Grade vergröfsert, wie man diefs mitunter geglaubt hat.

H. Herwig (2) hat im Anschlufs an Seine (3) früheren Untersuchungen über die Veränderlichkeit der Dampfdichten die Druckausdehnung eines constanten Dampfvolums mit derjenigen eines constanten Volums trockner Luft direct verglichen. Die nachfolgenden allgemeineren Ergebnisse beziehen sich auf die untersuchten Dämpfe von *Schwefelkohlenstoff* und von *Chloroform*. (Das ganz abweichende Verhalten des gleichfalls untersuchten *Alkoholdampfs* führt Herwig auf eine in's Spiel kommende Adhäsion zurück, wonach man es mit variablen Dampfmengen und darum mit ganz unberechenbaren Verhältnissen zu thun habe.) In niederen Drucken erfährt der überhitzte Dampf ganz gleiche Druckausdehnung für constantes Volum wie die trockene Luft, mit welcher er verglichen wurde, und kann nur insofern kleinere Ausdehnungscoëfficienten für constantes Volum als 0·003663 besitzen, als auch der trockenen Luft solche kleinere Coëfficienten wie z. B. nach Regnault (4) 0·003648 bei einem Anfangsdruck von 110 mm zukommen können; eine noch geringere Ausdehnung des Dampfs ist nicht anzunehmen. Für höhere Drucke ist die Druckausdehnung des in constantem Volum befindlichen Dampfs Ausdehnung überhitzter Dämpfe.

(1) Compt. rend. 74, 1299. — (2) Pogg. Ann. 147, 161 bis 195. — (3) Jahresber. f. 1869, 71; f. 1870, 58. — (4) Mém. de l'Acad. 21, 110.

Ausdehnung überhitzter Dämpfe.

gröfser als die der trockenen Luft. Ferner ist die Abnahme des Ausdehnungscoëfficienten durchaus nicht auf die ersten paar Grade Ueberhitzung von der Sättigungsgrenze aus beschränkt, sondern vertheilt sich im Durchschnitt gleichmäfsig über das ganze oft weite Temperaturintervall. (Für hiervon abweichende Versuchsergebnisse von Fairbairn und Tate (1) findet Herwig die Erklärung darin, dafs bei den Beobachtungstemperaturen der untersuchte Wasserdampf nach Seinen (2) früheren Versuchen stets Adhäsion zeige.) Man hat in allen Fällen, wo eine merkliche Abweichung des rein gesättigten Dampfs vom Gaszustande stattfindet, eine sehr beträchtliche Temperaturerhöhung nöthig, wenn man ihn durch Ueberhitzung bei constantem Volum in den Gaszustand überführen will.

Für die praktische Anwendung ergiebt sich das nicht unwichtige Resultat, dafs man bis zu etwa 4 atm hin nur geringe Fehler begeht wenn man den Druckausdehnungscoëfficienten für constantes Volum einfach gleich dem Ausdehnungscoëfficienten der Luft setzt, vorausgesetzt dafs bei einer Erhitzung von höchstens 50° über den Sättigungspunkt die Ausdehnung constant wird. Eine Vergleichung der Druckausdehnung der von Regnault (3) untersuchten Kohlensäure und derjenigen von Schwefelkohlenstoff ergab für beide durchaus vergleichbare Abweichungen von den Gasgesetzen. — Der Raumausdehnungscoëfficient bei constantem Druck ist für Dämpfe allgemein gröfser als der Druckausdehnungscoëfficient bei constantem Volum.

Dynamische Theorie der Gasdiffusion.

J. Stefan (4) hat im Anschlufs an Seine (5) frühere Abhandlung eine weitere über die dynamische Theorie der Diffusion der Gase veröffentlicht. Derselbe giebt die aus Reibungsversuchen von Maxwell, den Transpirations-

(1) Phil. Trans. 1860, 185; 1862, 591. — (2) Jahresber. f. 1869, 74. — (3) Mém. de l'Acad. 21, 112. — (4) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 65, 323 bis 363. — (5) Jahresber. f. 1871, 51.

versuchen von Graham (1) oder den beobachteten Diffusionscoëfficienten berechneten mittleren Weglängen verschiedener Gase und findet, dafs den gröfseren Brechungsquotienten kleinere Weglängen entsprechen, ohne dafs die verschiedenen Zahlen ein bestimmtes Gesetz erkennen lassen. Stefan geht dann noch in besonderen Entwicklungen ein auf die Anzahl der Zusammenstöfse, die Geschwindigkeiten nach dem Stofs, die übertragene Bewegungsgröfse, auf Druck und innere Reibung.

L. Dufour (2) hat die Hauptergebnisse einer Arbeit über Diffusion der Gase durch poröse Scheidewände und die sie begleitenden Temperaturänderungen mitgetheilt. Bei constant erhaltenem Druck zeigte sich stets Temperaturerhöhung an derjenigen Seite der Scheidewand, nach welcher hin durch Eintritt des Gases die Diffusion vor sich geht, und Temperaturerniedrigung auf derjenigen Seite, wo das diffundirende Gas aus der Wand austritt. Dufour glaubt, dafs diese Temperaturänderung nicht in der ganzen Gasmasse, sondern nur auf der Oberfläche der porösen Scheidewand sich vollzieht, auf welcher einerseits eine Gascondensation und damit eine Wärmeentbindung, andererseits eine Gasexpansion und damit eine Wärmebindung statthabe. Bei Diffusion mit Druckänderung ist diese Erscheinung verwickelt mit den Aenderungen, welche die Temperatur durch Druck erleidet. — Die Diffusion zwischen *trockener* und *feuchter Luft* geht nach Dufour's Beobachtungen von der trockenen zur feuchten vor sich.

Diffusion der Gase.

J. Stefan (3) hat die experimentelle Bestimmung des Wärmeleitungsvermögens der Gase unternommen. Der näher beschriebene als *Diathermometer* bezeichnete Apparat stellte ein doppelwandiges Luftthermometer aus Kupfer oder Messingblech dar, in welchem das auf sein Lei-

Wärmeleitung in Gasen.

(1) Jahresber. f. 1850, 98. — (2) N. Arch. ph. nat. 45, 9; Instit. 1872, 397. — (3) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 65, 45 bis 69.

Wärmeleitung in Gasen. tungsvermögen zu untersuchende Gas den Raum zwischen den beiden überall gleichweit abstehenden cylindrischen Metallhüllen ausfüllt. Der Apparat, welcher durch seine ganze Masse die Zimmertemperatur hat, wird in ein mit Schnee und Wasser ausgefülltes Gefäſs getaucht. Der äuſsere Mantel nimmt die Temperatur Null in einer sehr kurzen Zeit an, entzieht dem den Zwischenraum ausfüllenden Gas Wärme, dieses entzieht wieder Wärme dem inneren Cylinder, dessen allmälig sinkende Temperatur durch eine in einem Manometerrohr aufsteigende Quecksilbersäule angezeigt wird. Die in einem Zeitelement dt vom inneren zum äuſseren Cylinder übergehende Wärmemenge wird als direct proportional angenommen der jeweiligen Temperaturdifferenz, dem arithmetischen Mittel der beiden Oberflächen, dem zu bestimmenden Leitungsvermögen und als umgekehrt proportional dem Abstande der beiden Oberflächen. Stefan hat bis jetzt durch Seine Beobachtungen das aus der mechanischen Gastheorie abgeleitete Ergebniſs (1) bestätigt, daſs die Gröſse des Wärmeleitungsvermögens der *Luft* unabhängig ist von ihrer Dichte. Dasselbe wurde, wenn man Centimeter, Secunde und Gramm als Einheiten nimmt, zu 0·0000558, oder 3360mal kleiner gefunden als dasjenige des Eisens, während Maxwell es aus Seiner Theorie mit Zuhilfenahme Seiner über die innere Reibung der Luft gemachten Versuche als 3500 mal kleiner berechnet hatte. Der *Wasserstoff* leitet die Wärme siebenmal besser als die Luft, sowie Maxwell es vorhergesagt hatte.

Erwärmung der Gase. Bouvet (2) theilt in einer Bemerkung zur Erwärmung der Gase die Beobachtung mit, daſs der eine weiſsglühende Metallröhre von 0·05 m Durchmesser durchziehende Strom sehr schwach ist und eine verhältniſsmäſsig niedrige

(1) R. Clausius, Pogg. Ann. 1862, **115**, 49. — (2) Compt. rend. **75**, 253.

Temperatur besitzt, aber bei langsamer Abkühlung der Röhre für eine gewisse Zeit an Geschwindigkeit zunimmt und dann wieder geringer wird.

Erkaltung von Gasen. Jamin und Richard (1) haben Versuche angestellt 1) über das Erkalten erwärmter von festen Wänden eingeschlossener Gase; 2) über die Wärmeabgabe an die nämlichen Gase durch einen inmitten derselben befindlichen erwärmten festen Körper. Untersucht wurden *Luft, Kohlensäure* und *Wasserstoff*. Die beiden verschiedenen Versuchsverfahren führten übereinstimmend zu dem Ergebnifs, dafs die Erkaltung der Gase nach dem von Dulong und Petit für feste Körper gefundenen Gesetze erfolge (2).

Dampfspannungen. Nach F. Massieu (3) läfst sich das Gesetz der Spannungsmaxima der Dämpfe ausdrücken vermittels der spec. Wärme der Flüssigkeit, der Verdampfungswärme und der spec. Wärme des Dampfs bei constantem Druck.

Spannkraft gesättigter Dämpfe. L. Saint-Loup (4) lehrt zwei Formeln kennen, welche die Spannkraft eines gesättigten Dampfs als Function der Temperatur ausdrücken in näher erläuterter Uebereinstimmung mit den Tafeln von Regnault (5), nämlich die logarithmische $p = C\left(1 - \frac{B}{T}\right)^n$ und die parabolische $\Theta \log \omega = -m$. In der ersteren sind B, C, n für jeden Dampf besondere Constanten und $T = 273 + t$. In der zweiten ist m eine Constante, Θ die von einem gewissen Anfangspunkt an gezählte Temperatur, ω die auf einen gewissen Druck bezogene Spannung; dieselbe schliefst also ebenfalls 3 Constanten in sich.

Absorption von Gasen durch Kohle. J. Hunter (6) hat den Einflufs der Temperatur auf die Absorption von *Ammoniak* und von *Cyan* durch Cocos-

(1) Compt. rend. **75**, 105 bis 113, 453 bis 458; Phil. Mag. [4] **4**, 241, 457. — (2) Vgl. die abweichenden Ergebnisse von F. Narr, Jahresber. f. 1871, 67. — (3) Compt. rend. **75**, 872. — (4) Ann. chim. phys. [4] **27**, 211 bis 227. — (5) Mémoires de l'académie 1862, **26**, …5 bis 664 und 1847, **21**, 476 bis 633; Jahresber. f. 1863, 64; 1860, 38. — (6) Chem. Soc. J. [2] **10**, 649. Dessen frühere Unter-

nufsholzkohle untersucht. Es wurden, je im Mittel mehrerer Versuche, bei den übergeschriebenen Temperaturen von 1 Vol. Holzkohle die nachverzeichneten und auf 760 mm reducirten Gasvolume absorbirt:

	0°	5°	10°	15°	20°	25°	30°	35°
Ammoniak :	175·7	169·6	163·8	157·6	148·6	140·1	131·9	123·0
Cyan :	113·7	110·9	109·6	108·2	107·0	105·3	103·7	101·1
	40°	45°	50°	55°	60°	65°	70°	75°
Ammoniak :	114·1	104·2	96·0	90·2	88·1	86·4	82·6	
Cyan :	99·2	97·8	96·2	94·4	92·1	90·0	88·2	86·7.

1 Vol. Cocosnufskohle absorbirt von *Wasserstoff* nur 4·4 Vol. und von *Stickstoff* nur 15·2 Vol., reducirt auf 3° und 760 mm.

Nichtexistenz von Dampfbläschen.

J. Plateau (1) führt als starkes Argument gegen die Hypothese vom Bläschenzustand des Wasserdampfs folgenden auf Seine Veranlassung von Duprez angestellten Versuch auf. In einer Glasröhre von 13 mm innerem Durchmesser war Wasser aufgehängt (2). Etwa 12 cm unter der freien Oberfläche desselben wurde ein Strom von sichtbarem Dampf entwickelt durch fortgesetztes Siedenlassen von Wasser in einem Metallgefäfs mit einer Oeffnung von mehreren Centimetern im Durchmesser. Würde der Dampf aus Bläschen bestehen, so würde jedes derselben, welches mit der flüssigen Oberfläche in Berührung kommt, eine mikroskopische Luftblase in das Wasser einführen und darin sogleich aufsteigen, und die Gesammtheit dieser Bläschen würde in dem Wasser der Röhre eine Wolke bilden, die sich langsam erhebt und die Durchsichtigkeit trübt. Aber obwohl der beschriebene Versuch länger als 1/2 Stunde fortgesetzt wurde blieb das Wasser im Inneren

suchungen über Absorption von Gasen und Dämpfen durch Kohle sind aufgeführt im Jahresber. f. 1871, 56. — (1) Compt. rend. **74**, 371; Ann. chim. phys. [4] **25**, 284; Pogg. Ann. **145**, 154; N. Arch. ph. nat. **43**, 177; Phil. Mag. [4] **43**, 316. — (2) Vgl. Duprez, Jahresber. f. 1851, 5.

der Röhre ganz durchsichtig. Der Dampf verdichtete sich an der Aufsenwand der Röhre, die man von Zeit zu Zeit abwischen mufste.

H. Landolt (1) hat eine sehr einfache Art der Bestimmung des Molekulargewichts aus dem Dampfvolum vorgeschlagen, welche die Messung der Temperatur des erhitzten Dampfs sowie die Anbringung von Correctionen wegen Druckdifferenzen, überhaupt jede weitere Rechnung dadurch überflüssig macht, dafs das Volum des zu untersuchenden Dampfs mit dem Volum eines bekannten Dampfs, z. B. des Chloroforms, verglichen wird. Die Röhre, welche das abgewogene Chloroform oder überhaupt die gewählte Normalsubstanz enthält, wird ein für allemal aufbewahrt und zur Erzielung gleicher Volume von der zu untersuchenden Substanz die aus dem vermutheten Molekulargewicht berechnete Menge abgewogen. Da beim Versuche das Chloroform nur als überhitzter Dampf also als Gas in Anwendung kommt, so liegt nach L. Pfaundler (2) der Gedanke nahe, dasselbe durch ein permanentes Gas, z. B. durch Luft zu ersetzen. Es fällt dann die Methode fast in allen wesentlichen Theilen mit der von Grabowski (3) zur Ausführung gebrachten zusammen. Die Methode von Landolt fordert, nachdem einmal die Normalröhre hergerichtet ist, jedesmal nur *eine* Wägung, freilich auf bestimmtes Gewicht, und aufserdem nur die Constatirung gleicher Volume; sie ist insofern noch einfacher als Grabowski's Methode. Dafür hat letztere aber mehrfache sehr gewichtige Vorzüge. Erstens gestattet dieselbe nicht blos die Constatirung des normalen Dampfvolums, sondern auch die Messung eines etwa abweichenden Dampfvolums. Zweitens läfst dieselbe eine Temperaturbestimmung zu, da die Luft enthaltende Röhre als Luftthermometer benutzt

Dampfdichtebestimmung.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 497. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 575. — (3) Jahresber. f. 1866, 86.

Dampfdichtebestimmung.

werden kann. Dagegen leidet der Grabowski'sche Apparat an zwei Uebelständen. Der erste betrifft das Heizsystem. Der zweite liegt in den Schwierigkeiten bei dem successiven Einführen von Luft. Pfaunder schlägt deshalb folgende Modification vor. Zwei gleich weite graduirte Röhren werden wie beim Hofmann'schen (1) Apparate in einen Dampfraum gebracht. Die eine Röhre nimmt die gewogene Substanz auf, die andere Röhre geht am oberen Ende in eine Capillarröhre über, welche außerhalb des Erhitzungsraumes durch einen Hahn geschlossen werden oder aber mit einer Trockenröhre in Verbindung gesetzt werden kann. Durch diesen Hahn könnte man nun während der Erhitzung sehr leicht und sicher eine beliebige Luftmenge in die Röhre eindringen lassen, bis dieselbe ein gleiches Volum erreicht hat, wie der Dampf in der Nachbarröhre. Die weitere Ausführung hätte ganz in der von Grabowsky angegebenen Weise zu erfolgen. Durch diese Bemerkungen will Pfaunder der Methode Landolt's ihren eigenthümlichen Werth, insbesondere als sehr demonstrativem Vorlesungsversuch (2), nicht absprechen.

Spec. Gewichte wässeriger Lösungen.

B. Franz (3) hat die spec. Gewichte einiger wässerigen Lösungen bestimmt zum Theil mit der hydrostatischen Wage, zum Theil unmittelbar mit Literflaschen unter Benutzung einer Wage, welche bei 1·5 kg Belastung noch 2 dcg angab. Die in den nachfolgenden Tabellen zusammengestellten Versuchswerthe gelten für Lösungen von 17·5° und beziehen sich auf Wasser von 4° als Einheit.

(1) Jahresber. f. 1868, 30. — (2) Vgl. diesen Bericht bei „Vorlesungsversuche". — (3) J. pr. Chem. [2] 5, 274 bis 308; im Ausz. Chem. Centr. 1872, 362, 380.

Spec. Gewichte wässeriger Lösungen.

1) Lösungen von *Eisenchlorid*


Fe_2Cl_3 :

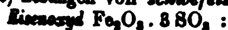
Procentgehalt	spec. Gew.	Unterschiede
5	1·0365	
		0·0369
10	1·0734	
		0·0400
15	1·1134	
		0·0408
20	1·1542	
		0·0510
25	1·2052	
		0·0516
30	1·2568	
		0·0525
35	1·3093	
		0·0529
40	1·3622	
		0·0620
45	1·4242	
		0·0625
50	1·4867	
		0·0715
55	1·5582	
		0·0735
60	1·6317	

3) Lösungen von *Nickelchlorür*


NiCl :

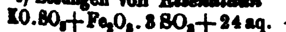
5	1·0493	
		0·0502
10	1·0995	
		0·0583
15	1·1578	
		0·0667
20	1·2245	
		0·0758
25	1·3003	

5) Lösungen von *schwefels. Eisenoxyd*


$Fe_2O_3 . 3 SO_3$:

5	1·0426	
		0·0428
10	1·0854	
		0·0470
15	1·1324	
		0·0502
20	1·1825	
		0·0600
25	1·2426	
		0·0664
30	1·3090	
		0·0692
35	1·3782	
		0·0724
40	1·4506	
		0·0792
45	1·5298	
		0·0850
50	1·6148	
		0·0902
55	1·7050	
		0·0956
60	1·8006	

6) Lösungen von *Eisenalaun*


$KO.SO_3 + Fe_2O_3 . 3 SO_3 + 24$ aq.

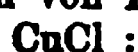
5	1·0268	
		0·0198
10	1·0466	
		0·0206
15	1·0672	
		0·0222
20	1·0894	
		0·0242
25	1·1136	
		0·0286
30	1·1422	

2) Lösungen von *Kobaltchlorür*


CoCl :

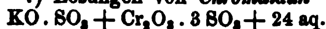
Procentgehalt	spec. Gew.	Unterschiede
5	1·0496	
		0·0501
10	1·0997	
		0·0582
15	1·1579	
		0·0666
20	1·2245	
		0·0757
25	1·3002	
gesättigte Lösung	1·3618	

4) Lösungen von *Kupferchlorid*


CuCl :

5	1·0455	
		0·0465
10	1·0920	
		0·0645
15	1·1565	
		0·0658
20	1·2223	
		0·0695
25	1·2918	
		0·0700
30	1·3618	
		0·0829
35	1·4447	
		0·0837
40	1·5284	

7) Lösungen von *Chromalaun*


$KO . SO_3 + Cr_2O_3 . 3 SO_3 + 24$ aq.

5	1·0174	
		0·0168
10	1·0342	
		0·0182
15	1·0524	
		0·0222
20	1·0746	
		0·0258
25	1·1004	
		0·0270
30	1·1274	
		0·0298
35	1·1572	
		0·0324
40	1·1896	
		0·0456
45	1·2352	
		0·0542
50	1·2894	
		0·0810
55	1·3704	
		0·0862
60	1·4566	
		0·0886
65	1·5452	
		0·0910
70	1·6362	

8) Lösungen von *salpeters. Kalk*


$CaONO_5$:

5	1·0451	
		0·0411
10	1·0862	
		0·0425
15	1·1287	
		0·0448
20	1·1736	
		0·0484
25	1·2220	
		0·0504
30	1·2724	
		0·0552
35	1·3276	
		0·0570
40	1·3846	
		0·0622
45	1·4468	
		0·0680
50	1·5148	
		0·0726
55	1·5874	
		0·0786
60	1·6660	

Spec. Gewichte wässeriger Lösungen.

9) Lösungen von *salpeters. Eisenoxyd* $Fe_2O_3 . 3 NO_5$:

Procentgehalt	spec. Gew.	Unterschiede
5	1·0398	0·0372
10	1·0770	0·0412
15	1·1182	0·0430
20	1·2010	0·0498
25	1·2010	0·0512
30	1·2622	0·0542
35	1·3164	0·0582
40	1·3746	0·0592
45	1·4338	0·0634
50	1·4972	0·0750
55	1·5722	0·0850
60	1·6572	0·0960
65	1·7532	

11) Lösungen von *salpeters. Cadmium* $CdO . NO_5$:

Procentgehalt	spec. Gew.	Unterschiede
5	1·0528	0·0450
10	1·0978	0·0538
15	1·1516	0·0618
20	1·2134	0·0708
25	1·2842	0·0724
30	1·3566	0·0808
35	1·4372	0·1000
40	1·5372	0·1102
45	1·6474	0·1134
50	1·7608	

13) Lösungen von *salpeters. Nickeloxydul* $NiO . NO_5$:

Procentgehalt	spec. Gew.	Unterschiede
5	1·0463	0·0440
10	1·0903	0·0472
15	1·1375	0·0560
20	1·1935	0·0599
25	1·2534	0·0659
30	1·3193	0·0703
35	1·3896	0·0771
40	1·4667	

10) Lösungen von *salpeters. Zinkoxyd* $ZnO . NO_5$:

Procentgehalt	spec. Gew.	Unterschiede
5	1·0496	0·0472
10	1·0968	0·0508
15	1·1476	0·0548
20	1·2024	0·0616
25	1·2640	0·0628
30	1·3268	0·0638
35	1·3906	0·0666
40	1·4572	0·0686
45	1·5258	0·0726
50	1·5984	

12) Lösungen von *salpeters. Kobaltoxydul* $CoO . NO_5$:

Procentgehalt	spec. Gew.	Unterschiede
5	1·0462	0·0444
10	1·0906	0·0472
15	1·1378	0·0558
20	1·1936	0·0602
25	1·2538	0·0652
30	1·3190	0·0706
35	1·3896	0·0766
40	1·4662	
gesättigte Lösung	1·5382	

14) Lösungen von *salpers. Kupferoxyd* $CuO . NO_5$:

Procentgehalt	spec. Gew.	Unterschiede
5	1·0452	0·0490
10	1·0942	0·0500
15	1·1442	0·0594
20	1·2036	0·0608
25	1·2644	0·0654
30	1·3298	0·0676
35	1·3974	0·0750
40	1·4724	0·0852
45	1·5576	

15) Lösungen von *essigs. Natron* $NaO.C_4H_3O_3$:

Procent-gehalt	spec. Gew.	Unter-schiede
5	1·0292	
		0·0246
10	1·0538	
		0·0264
15	1·0802	
		0·0272
20	1·1074	
		0·0300
25	1·1374	
		0·0332
30	1·1706	
gesättigte Lösung	1·1842	

17) Lösungen von *essigs. Baryt* $BaO.C_4H_3O_3$:

5	1·0436	
		0·0322
10	1·0758	
		0·9362
15	1·1120	
		0·0402
20	1·1522	
		0·0430
25	1·1952	
		0·0450
30	1·2402	
		0·0552
35	1·2954	
		0·0604
40	1·3558	

16) Lösungen von *essigs. Kalk* $CaO.C_4H_3O_3$:

5	1·0330	
		0·0162
10	1·0492	
		0·0174
15	1·0666	
		0·0208
20	1·0874	
		0·0256
25	1·1130	
		0·0296
30	1·1426	

20) Lösungen von *zweifach-oxals. Kali* $KO.2C_2O_3 + 3$ aq. Spec. Gewichte wässeriger Lösungen.

Procent-gehalt	spec. Gew.	Unter-schiede
2	1·0110	
5	1·0271	

18) Lösungen von *Oxalsäure* $C_2O_3 + 3$ aq.

5	1·0160	
		0·0111
10	1·0271	
gesättigte Lösung	1·0320	

19) Lösungen von *neutralem oxals. Kali* $KO.C_2O_3 + HO$:

5	1·0337	
		0·0314
10	1·0656	
		0·0321
15	1·0977	
		0·0329
20	1·1306	
		0·0332
25	1·1638	
gesättigte Lösung	1·1641	

21) Lösungen von *vierfach-oxals. Kali* $KO.4C_2O_3 + 7$ aq.

1	1·0047	
2	1·0098	
2·8	1·0181	

Aus diesen Versuchswerthen hat Franz die spec. Gewichte der betreffenden Lösungen für die von Procent zu Procent zunehmenden Salzgehalte berechnet und in Seiner Abhandlung beigefügt.

H. Topsoe (1) giebt eine Zusammenstellung der spec. Gewichte und Molekularvolume einer großen Zahl von Salzen unter Beifügung der Krystallsysteme. Spec. Gewicht von Salzen.

(1) N. Arch. ph. nat. 45, 223 bis 228.

Thermisch-chemische Untersuchungen. Bestimmung der Wärmegrade in absolutem Maafs.

L. Lorenz (1) begründet auf rein empirischem Weg eine Definition des absoluten Wärmegrades, um durch Einführung desselben in die Wissenschaft die Verwandtschaft näher zu beleuchten, in welcher die Wärme und die Elektricität zu einander stehen. Er definirt einen Wärmegrad in absolutem Maafse als die Temperaturerhöhung, welche die Arbeitseinheit, indem sie vollständig und ausschliefslich in Wärme verwandelt wird, in der nämlichen Anzahl von Grundstoffatomen, welche die Elektricitätseinheit normal aus einem Elektrolyten ausscheidet, hervorbringt. Diese Temperaturerhöhung ist nach Seinen, von der Wärmecapacität der Gase Stickstoff, Sauerstoff und Wassersoff ausgehenden, Entwicklungen $\frac{1}{216 . 10^{5}}$ Centesimalgrad, also ist der angegebenen Definition zu Folge 1 Centesimalgrad $= 0{\cdot}005075$ A $= 216 . 10^{5}$ absolute Einheiten, worin A nach den von Lorenz zu Grunde gelegten Maafsen die Wärmeeinheit in absoluten Arbeitseinheiten ausdrückt. — Lorenz versucht ferner aus den vorliegenden Beobachtungen das Verhältnifs zwischen der *Leitungsfähigkeit der Metalle für die Wärme und die Elektricität* zu bestimmen und gelangt zu dem merkwürdigen Resultat, dafs dieses Verhältnifs für ein reines gleichartiges und festes Metall gerade gleich ist der vom absoluten Nullpunkte (von -273^{0}) an gerechneten und in den oben bestimmten absoluten Einheiten ausgedrückten Temperatur.

Bestimmung des Nullpunkts von Thermometern.

Ch. Tellier (2) empfiehlt zur Bestimmung des Nullpunkts von Thermometern die Anwendung von Wasser, welches einige Grade unter 0^{0} abgekühlt ist und bei der Einleitung des Gefrierens durch ein Stückchen Eis oder durch Stofs genau die Temperatur von 0^{0} annimmt, während das durch Schmelzen entstandene Wasser eine etwas höhere Temperatur besitzen könne als das Eis.

(1) Pogg. Ann. **147**, 429 bis 452. — (2) Compt. rend. **75**, 579; Chem. News **26**, 249.

Zink (1) hat die Beobachtung gemacht, dafs Thermometer mit richtigem Nullpunkt nach der Siedepunktsprobe nicht mehr 0°, sondern einige Zehntel weniger in schmelzendem Schnee zeigten, dafs aber der Schmelzpunkt im Verlauf von Monaten allmälig seine alte Stelle an der Skala wieder einnahm. Nullpunkts-änderung des Thermometers.

H. Sainte-Claire Deville (2) macht darauf aufmerksam, dafs wenn man von excessiven Temperaturen und deren Messung spreche, wie diefs seit einiger Zeit gelegentlich der Betrachtungen über die Wärmeverhältnisse der Sonne geschehe, man dabei unerwiefsenermaafsen eine unbegrenzte Ausdehnbarkeit oder Zusammendrückbarkeit der Gase durch die Wärme oder aber eine unbegrenzte Temperatursteigerung durch die chemische Verbindung annehme. Messung sehr hoher Temperaturen.

H. F. Weber (3) hat die specifische Wärme des Kohlenstoffs bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Derselbe giebt zunächst nachfolgende Uebersicht seitheriger Beobachtungen : Spec. Wärme des Kohlenstoffs.

Seitherige Beobachtungen über specifische Wärmen des Kohlenstoffs :

Beobachter	Holzkohle	Gaskohle	Natürlicher Graphit	Hochofen-Graphit	Diamant	Temperaturintervall
Regnault	0·2415	0·2036	0·2019	0·1970	0·1469	8° bis 98°
De la Rive u. Marcet	0·2009				0·1146	8° bis 14°
H. Kopp (4)		0·185	0·174	0·165		22° bis 52°
Wüllner u. Bettendorf (5)		0·2006	0·1919	0·1921	0·1452	22° bis 70°

Vorstehende Tabelle zeigt, dafs der Kohlenstoff in seinen verschiedenen allotropen Modificationen ganz verschiedene spec. Wärmen besitzt und dafs keine der letz-

(1) Württemberg. Jahreshefte **28**, 124. — (2) Compt. rend. **74**, 145; Dingl. pol. J. **204**, 33. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 303; Pogg. Ann. **147**, 311; N. Arch. ph. nat. **44**, 172; Phil. Mag. [4] **44**, 251. — (4) Jahresber. f. 1864, 49. — (5) Jahresber. f. 1868, 67.

Spec. Wärme des Kohlenstoffs. teren das Dulong-Petit'sche Gesetz zu erfüllen vermag. Die für dieselbe Modification von den verschiedenen Beobachtern gefundenen spec. Wärmen steigen und fallen aber mit der oberen Grenze des angewandten Temperaturintervalls in ganz regelmäfsiger Weise. Durch nähere Untersuchung ist nun Weber zu dem Resultat gelangt : Die spec. Wärme des Kohlenstoffs nimmt mit der Temperatur so bedeutend zu wie bei keiner anderen Substanz; es verdreifacht sich die spec. Wärme des *Diamants*, wenn die Temperatur von 0° auf 200° steigt. Unter Anwendung des Bunsen'schen (1) Eiscalorimeters fand Weber die mittlere spec. Wärme zwischen 0° und 100° zu 0·14365. Ferner wurden für 12 verschiedene Temperaturen, welche in dem Intervall 0° bis 200° fast gleichmäfsig vertheilt waren, 33 Bestimmungen ausgeführt. Dieselben ergaben die Abhängigkeit der mittleren specifischen Wärme $c_{0\cdot t}$ zwischen 0° und t° von der Temperatur t in folgender schwach parabolischer Form:

$$c_{0\cdot t} = 0{\cdot}0947 + 0{\cdot}000497\, t - 0{\cdot}00000012\, t^2,$$

und die specifische Wärme bei t° :

$$\gamma_t = 0{\cdot}0947 + 0{\cdot}000994\, t - 0{\cdot}00000036\, t^2.$$

	für 0°	50°	100°	150°	200°
γ =	0·0947	0·1435	0·1905	0·2357	0·2791.

Natürlicher Graphit ergab $c_{0\cdot 34} = 0{\cdot}1439$ und $c_{0\cdot 100} = 0{\cdot}1967$. Aus diesen beiden Bestimmungen würde folgen : $c_{0\cdot t} = 0{\cdot}1167 + 0{\cdot}0008\, t$ und $\gamma_t = 0{\cdot}1167 + 0{\cdot}0016\, t$.

De la Rive und Marcet (2) machen noch besonders auf die Uebereinstimmung Ihres oben mitgetheilten Werthes für die spec. Wärme des Diamants mit den Versuchsergebnissen von Weber aufmerksam.

Auch J. Dewar (3) hat die specifische Wärme des Kohlenstoffs bei hohen Temperaturen untersucht. Zwischen 20° und 1040° (dem Siedepunkte des Zinks) betrug die

(1) Jahresber. f. 1870, 80. — (2) N. Arch. ph. nat. **44**, 236. — (3) Phil. Mag. [4] **44**, 461; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 814 (Corresp.).

mittlere specifische Wärme der *Gaskohle* 0·32, zwischen 18° und 2000° (dem Hitzegrade der Knallgasflamme) 0·42. Die wirkliche spec. Wärme bei 2000° müsse 0·5 sein, so dafs bei dieser Temperatur der Kohlenstoff dem Gesetze von Dulong und Petit folge. Gegenüber dem Prioritätsanspruch von H. F. Weber (1) bemerkt Dewar, dafs Seine Versuche einen Theil einer Mittheilung ausmachen, welche Er am 1. April 1872 der Royal Society of Edinburgh gemacht habe unter dem Titel „über neuere Schätzungen der Sonnentemperatur."

A. Dupré (2) hat für *Methylalkohol-Wasser-Mischungen* die specifische Wärme, die Mischungswärme, die Siedepunkte, die Capillarattraction, die Wärmeausdehnung und die Zusammendrückbarkeit untersucht. Die „berechneten" Werthe sind unter der Voraussetzung abgeleitet, dafs der Einflufs eines Bestandtheils der Mischung auf die betreffende Eigenschaft proportional seiner Gewichtsmenge sei. Spec. Wärme und andere Eigenschaften der Methylalkohol-Wasser-Mischungen.

Specifische Wärme der Holzgeist-Wassermischungen.

Gew.-Proc. an Holzgeist	Specifische Wärme bezogen auf Wasser = 100 gefunden	berechnet	Unterschied
10	98·582	95·832	+ 2·750
20	95·914	91·665	4·249
30	92·658	87·497	5·161
40	89·219	83·330	5·889
50	84·645	79·162	5·483
60	80·177	74·995	5·182
70	75·500	70·827	4·673
80	69·999	66·660	3·339
90	64·282	62·492	1·790
100	58·325.		

(1) Phil. Mag. [4] 44, 251. — (2) Lond. R. Soc. Proc. 1872, 331 bis 351; im Ausz. Pogg. Ann. 1873, 148, 236.

Spec. Wärme und andere Eigenschaften der Methyl-alkohol-Wasser-Mischungen.

Mischungswärme für Holzgeist und Wasser.

Gew.-Proc. an Holzgeist	Calorien für 5 g Mischung
10	20·930
20	37·276
30	44·744
40	45·384
50	44·429
60	41·493
70	34·456
80	22·448
90	13·164

Siedepunkte der Holzgeist-Wasser-Mischungen.

Gew.-Proc. an Holzgeist	Siedepunkte beobachtet	Siedepunkte berechnet	Unterschied
0	99·93°		
10	82·57	95·80°	— 13·23
20	75·26	91·76	16·56
30	70·68	87·53	16·85
40	68·31	83·40	15·09
50	67·08	79·26	11·18
60	65·75	75·13	9·38
70	64·65	71·00	6·35
80	63·13	66·87	3·74
90	60·96	62·73	1·77
100	58·60.		

Capillarerhebung der Holzgeist-Wasser-Mischungen bei 13·5°.

Gew.-Proc. an Holzgeist	Steighöhe beob. für Wasser = 100	Länge einer Wassersäule von gleichem Gewicht	Steighöhe berechnet	Unterschied
0	100·000	100·000		
10	68·820	67·818	93·334	— 25·416
20	58·830	57·264	86·667	29·403
30	52·463	50·381	80·001	29·620
40	48·947	46·252	73·335	27·083
50	46·538	43·136	66·668	23·532
60	46·467	42·170	60·002	17·832
70	45·176	40·034	53·336	13·302
80	43·997	37·955	46·669	8·714
90	42·612	35·671	40·003	4·332
100	40·970	33·337.		

Spec. Wärme und andere Eigenschaften der Methylalkohol-Wasser-Mischungen.

Specifisches Gewicht der Holzgeist-Wasser-Mischungen.

Spec. Gewicht bezogen auf Wasser = 100000.

Gew.-Proc. an Holzgeist	gefunden bei 10°	gefunden bei 20°	berechnet bei 10°	Unterschied
0	99973	99810		
10	98632	98384	97762	+ 870
20	97478	97080	95622	1856
30	96222	95675	93573	2649
40	94729	94054	91611	3118
50	92991	92205	89727	3264
60	91048	90207	87923	3125
70	88933	88035	86188	2745
80	86598	85655	84520	2078
90	84054	83079	82916	1138
100	81371	80334.		

Zusammendrückbarkeit der Holzgeist-Wasser-Mischungen.

Gew.-Proc. an Holzgeist	Temp.	Zusammendrückung für 1 atm gefunden	berechnet	Unterschied
0	16·8°	0·00004741		
10	16·5	·00004368	0·00005497	—0·00001129
20	16·0	·00004365	·00006303	·00001938
30	15·4	·00004289	·00007052	·00002763
40	17·4	·00004781	·00007758	·00002977
50	16·5	·00004916	·00008420	·00003504
60	16·4	·00005541	·00009029	·00003488
70	15·7	·00006167	·00009586	·00003419
80	16·3	·00007416	·00010083	·00002667
90	15·2	·00009103	·00010511	·00001409
100	15·0	·00010879.		

Alle bei der früheren (1) in Gemeinschaft mit Page ausgeführten Untersuchung von Aethylalkohol-Wasser-Mischungen bemerkten Gesetzmäſsigkeiten in dem Zusammenhang verschiedener Eigenschaften finden ihre Parallele in obigen Methylalkohol-Wasser-Mischungen. Dividirt man die bei der Bildung von 5 g irgend einer Mischung erzeugten Wärmeeinheiten durch 7·9 und addirt das Product zu der theoretischen spec. Wärme dieser Mischung, so

(1) Jahresber. f. 1869, 95.

erhält man die wahre spec. Wärme. Dividirt man die Unterschiede zwischen gefundener und berechneter Capillarerhebung durch 1·9, so erhält man die Abweichung der Siedepunkte. — Schliefslich bespricht Dupré noch den Zusammenhang zwischen der Wärmecapacität eines Mischproducts und seiner einzelnen Bestandtheile und der Mischungswärme. Derartige Beziehungen sind schon früher von Berthelot (1) in umfassender und eingehender Weise erörtert worden.

Ausdehnungswärme fester Körper.

Von der in ihrer Richtigkeit näher begründeten Annahme ausgehend, dafs der räumliche und lineare Dehnungsquotient α einander gleich sind, hat H. Buff (2) die einer bestimmten Dehnung der Volumeinheit durch Zug hinsichtlich der Ausdehnung gleichwerthige Temperaturerhöhung aus dem Wärmeausdehnungscoëfficienten β erkannt als $\frac{\alpha}{\beta}$. Die aus der Dehnung durch Zug, oder Verdichtung durch Druck, abgeleitete, in beiden Fällen, sowohl bei der Dehnung als bei der Erwärmung gleiche Arbeitsleistung wurde in Form der ihr äquivalenten Wärmemenge verglichen mit der ganzen bei der stattgefundenen Temperaturerhöhung aufgenommenen Wärme, die sich darstellt als das Product der spec. Wärme s, des Gewichts der Volumeinheit δ und der Temperaturerhöhung $\frac{\alpha}{\beta}$, mithin als $\frac{\delta s \alpha}{\beta}$. Dieselbe ist in nachfolgender Zusammenstellung unter λ als die durch den Verbrauch latent gewordene Wärme in Zehntausenteln der ganzen Wärmeaufnahme aufgeführt :

(1) Jahresber. f. 1865, 47 ff.; f. 1867, 71 bis 73. — (2) Pogg. Ann. **145**, 626; N. Arch. ph. nat. **44**, 341; Phil. Mag. [4] **44**, 544.

	α	β	δ	s	λ
Eisen	0·0000481	0·0000850	7·757	0·1098	0·980
Kupfer	0·0000951	0·0000515	8·936	0·0949	1·446
Silber	0·0001401	0·0000573	10·301	0·0577	2·378
Gold	0·0001791	0·0000466	18·035	0·0324	1·899
Platin	0·0000628	0·0000265	21·166	0·0324	0·920
Blei	0·0005634	0·0000854	11·165	0·0314	5·300
Glas	0·0001451	0·0000262	2·446	0·1770	1·441
Wasser bei 16°	0·0045854	0·0001600	0·999	1·0000	3·810.

Der unter λ verzeichnete Wärmeantheil beträgt also nicht nur bei den verschiedenen festen Körpern sondern auch bei dem Wasser nur einen sehr kleinen Bruchtheil des gesammten Wärmeaufwandes. Hieraus erklärt sich die seither durch Verdichtung nicht gelungene Temperaturerhöhung fester Körper sowie der geringe Einfluſs der gebundenen Dehnungswärme auf die Gröſse der spec. Wärme der Atome.

Einfluſs der Spannung auf die Ausdehnung durch Wärme.

G. R. Dahlander (1) hat den Einfluſs der Spannung auf die Wärmeausdehnung von Metalldrähten untersucht für Kupfer, Messing, Neusilber, Eisen und Stahl. Es wächst die Ausdehnung mit der Spannung, wie folgende Beispiele zeigen :

Messingdraht von 0·705 mm Durchmesser.

Spannung in Kilogrammen	Ausdehnungscoëfficient zwischen 15 und 100°
0·732	0·000018579
1·420	0 000018646
1·917	0·000018836
2 396	0·000018889
2·875	0·000018986
3·833	0·000019107
4·732	0·000019144
6·250	0·000019255

Neusilberdraht von 0·614 mm Durchmesser.

1·250	0·000017011
3·750	0·000017311
5·000	0·000017395
6·250	0·000017452
7·500	0·000017913

(1) Pogg. Ann. 145, 147.

Doch weist Dahlander nach, dafs der Zuwachs des Ausdehnungscoëfficienten von Metalldrähten durch deren Spannung innerhalb der Elasticitätsgrenze auf einer secundären Erscheinung beruht, indem er ausschliefsend oder wenigstens zum allergröfsten Theil herrührt von der Veränderung des Elasticitätscoëfficienten mit der Temperatur.

Mechanische Wärmetheorie.

R. Clausius (1) macht Bemerkungen zur Geschichte der mechanischen Wärmetheorie, worin Er die Rechte deutscher Forscher und Seine eigenen Ansprüche vertritt gegenüber dem bei mehreren physikalischen Schriftstellern Englands gegenwärtig stark hervortretenden Streben, die mechanische Wärmetheorie so viel wie möglich für ihre Nation in Anspruch zu nehmen. P. G. Tait (2) antwortet. Da Clausius (3) in dieser Antwort nicht die Priorität Seiner Untersuchungen, sondern deren Richtigkeit, insbesondere diejenige des von Ihm angewandten Grundsatzes bestritten findet, dafs die Wärme nicht von selbst aus einem kälteren in einen wärmeren Körper übergehen kann, so geht Er auf diefsbezügliche sachliche Erörterungen ein. Tait (4) giebt eine zweite Entgegnung zur Geschichte des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie, durch deren Ton Clausius (5) die Fortsetzung der Discussion auf eine kurze nöthige Bemerkung beschränkt, die von Tait (6) nicht unerwiedert gelassen wird.

Zweiter Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie.

C. Szily (7) kommt bei der schon von L. Boltzmann (8) und von R. Clausius (8) versuchten Beantwortung der Frage, auf welche Gleichung der Dynamik sich der zweite Hauptsatz der Wärmetheorie zurückführen lasse, zu folgendem Ergebnifs : Was wir in der Thermodynamik den zweiten Hauptsatz nennen, ist in der Dyna-

(1) Pogg. Ann. **145**, 132; Phil. Mag. [4] **43**, 106. — (2) Pogg. Ann. **145**, 496; Phil. Mag. [4] **43**, 338. — (3) Pogg. Ann. **146**, 308; Phil. Mag. [4] **43**, 443. — (4) Phil. Mag. [4] **43**, 516. — (5) Phil. Mag. [4] **44**, 117. — (6) Phil. Mag. [4] **44**, 240. — (7) Pogg. Ann. **145**, 295; Phil. Mag. [4] **43**, 339. — (8) Jahresber. f. 1871, 63.

mik nichts anderes, als das Hamilton'sche Princip, das in mehreren Theilen der mathematischen Physik schon bisher vielfache Anwendung fand. R. Clausius (1) führt aus, dafs die Szily'sche Ableitung des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie aus der Hamilton'schen Gleichung, welche den Satz von der kleinsten Wirkung bei veränderlicher Energie ausdrückt, wesentliche Schwierigkeiten unerwähnt und ungelöst lasse, und dafs die unmittelbare Anwendung der Hamilton'schen Gleichung auf die Wärmetheorie unzulässig sei.

Wesen der Wärme.

W. C. Wittwer (2) versucht zu zeigen, dafs die gegenwärtig herrschende Ansicht über das Wesen der Wärme nicht über alle Zweifel erhaben ist. Er hält die Annahme eines besonderen, von den der heutigen Chemie bekannten Stoffen verschiedenen, durch einen hohen Grad von Elasticität zur Fortpflanzung des Lichts geeigneten und den ganzen Weltenraum erfüllenden Mediums, des sogenannten Aethers (3), für unerläfslich, und betrachtet von diesem Standpunkte aus die Art der Bewegung, welche wir Wärme nennen.

Wellentheorien des Lichts, der Wärme und Elektricität.

H. Hudson (4) hat einen Aufsatz veröffentlicht über die Wellentheorien des Lichts, der Wärme und der Elektricität.

Umsetzung von lebendiger Kraft in Wärme.

J. Bodynski (5) macht aus Anlafs der Mittheilung von Hagenbach (6) einige weitere Bemerkungen über die Temperaturerhöhung abgefeuerter bleierner Geschosse und Schmelzung derselben durch Aufschlagen auf Eisen- und Steinplatten.

Wärmeentwicklung beim Benetzen fester Körper.

O. Maschke (7) hat die Temperaturerhöhungen gemessen, welche beim Benetzen von amorpher Kieselsäure, welche bis zur Gröfse eines Senfkorns zerkleinert war, mit

(1) Pogg. Ann. 146, 585. — (2) Zeitschr. f. Math. u. Phys. 18, 141 bis 184. — (3) Vgl. diesen Bericht S. 5. — (4) Phil. Mag. [4] 44, 210 bis 219. — (5) Pogg. Ann. 145, 622. — (6) Jahresber. f. 1871, 62. — (7) Pogg. Ann. 146, 431.

Wasser, mit Benzin, mit Mandelöl und mit Schwefelsäure eintraten. Derselbe schreibt die Wärmeentwicklung der Reibung der Flüssigkeiten am festen Körper zu. Glas und Quarz in demselben Zerkleinerungszustande gaben beim Befeuchten mit Wasser keine erkennbare Wärmeentwicklung.

Ungenauigkeit des Quecksilbercalorimeters. P. A. Favre (1) bemerkt auf die ungünstige Beurtheilung Seines Quecksilbercalorimeters von Seiten mehrerer Forscher, wie Berthelot's (2), J. Thomsen's (3) und Marignac's, dafs das früher von Ihm (4) beschriebene Instrument bei weitem nicht diejenige Genauigkeit gewährt habe, wie der von Ihm (5) seit 1852 angewandte Apparat, und giebt eine Zeichnung und einige Erläuterungen über die Construction und Anwendung des Quecksilbercalorimeters unter Beifügung der Zahlenwerthe und Berechnung einer calorimetrischen Bestimmung. — Berthelot (6) antwortet unter anderem, dafs der Zahlenwerth, welcher die untersuchte Erscheinung darstelle, eine seinem eigenen Betrag fast gleiche Correction erfahren habe. — Favre (7) erwiedert. — In einer Gegenerwiederung hebt Berthelot (8) auch hervor, dafs die Berechnung der Bildungswärmen organischer Verbindungen aus den Verbrennungswärmen zuerst von Ihm gelehrt und von Favre nicht einmal im Princip, weder explicite noch implicite, auch nur angedeutet worden sei.

Auch J. Thomsen (9) nimmt noch einmal (10) Veranlassung, die Ungenauigkeit der Angaben des Queck-

(1) Ann. chim. phys. [4] **26**, 385; Bull. soc. chim. [2] **18**, 50. — (2) Leçons sur le rôle de la chaleur dans la formation des composés organiques. (Revue des cours scientifiques, 3 juin 1865). — (3) Jahresber. f. 1869, 118; f. 1871, 73. — (4) Ann. chim. phys. [3] **36**, 33. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1871, 71. — (6) Ann. chim. phys. [4] **26**, 529; Bull. soc. chim. [2] **18**, 57. — (7) Ann. chim. phys. [4] **27**, 265; Bull. soc. chim. [2] **18**, 385. — (8) Ann. chim. phys. [4] **27**, 533; Bull. soc. chim. [2] **18**, 388. — (9) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 614 bis 620. — (10) Vgl. Jahresber. f. 1869, 118; f. 1871, 73.

silbercalorimeters durch Vergleichung von Versuchswerthen darzulegen. Er ist noch stets der Meinung, dafs es bis jetzt noch nicht gelungen ist, mit diesem Calorimeter constante Resultate zu erhalten und dafs deshalb alle mit demselben erreichten Werthe fortwährend als zweifelhaft betrachtet werden müssen.

Bildungswärme der Oxyde des Stickstoffs.

J. Thomsen (1) sucht die völlige Ungiltigkeit der von Berthelot (2) in den Abhandlungen über die Bildungswärme der Nitrate und der Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs u. s. w. berechneten Zahlenwerthe zu erweisen; für die fünf Stickstoffoxyde sei nicht einmal die Art der Affinität, ob positiv oder negativ, correct, wie folgende Zusammenstellung lehrt :

	Berthelot		
(N, Θ)	+ 6900 cal	— 8870 cal corrigirt	
$^1/_2$ ($N_2\Theta_3$, Θ, Aq)	— 6600 (Favre)	+ 18170	Thomsen.
(N, Θ)	+ 8000	+ 19568	

Nach Berthelot (3) sind die Abweichungen zwischen den nachstehenden Ergebnissen

	Thomsen	
$^1/_2$ [$N_2\Theta_3 + \Theta_2 + H_2\Theta + nAq = 2\,N\Theta_3H$ (verdünnt)] . .	+ 36470 cal	+ 20700 (Favre)
$^1/_2$ [$N_2\Theta_3 + \Theta + H_2\Theta + nAq = 2\,N\Theta_3H$ (verdünnt)] . .	+ 18170	— 6600 (Favre)
$N\Theta_2$ (verdünnt) + Θ = $N\Theta_3H$ (verdünnt)] . .	+ 18300	+ 27700 (Favre)
$^1/_2$ [$2\,N\Theta_2$ (Gas) + $\Theta + H_2\Theta - nAq = 2\,N\Theta_3H$ „ . .	+ 16900	33500 (Troost u. Hautefeuille)

zu bedeutend, um den Verschiedenheiten der angewandten Methoden und Apparate zugeschrieben werden zu können. Die besonderen physikalischen Eigenschaften dessen, was man Salpetrigsäuredampf und Untersalpetersäure nenne, entsprächen wenig denjenigen einer bestimmten und vollständig gebildeten Verbindung; auch erschwere der langsame und allmälige Verlauf gewisser Reactionen die Messungen.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 181. — (2) Jahresber. f. 1870, 132. — (3) Compt. rend. 74, 1045.

Diesen Anzweiflungen gegenüber legt J. Thomsen (1) die Berechtigung Seiner Bestimmungen dar und bemerkt, dafs Berthelot einen grofsen Irrthum begehe, wenn Er für die Reaction (NΘ, Θ) nur 3000 cal annehme, während Seine Versuche 19568 cal geben, und doch solle nach der Meinung Berthelot's diese Zahl nur einen Theil der Wärme ausdrücken, welche der genannten Reaction entspricht.

Verbindungswärmen der Metalloïde.

J. Thomsen (2) hat im Laufe des Jahrs 1872 u. a. thermische Bestimmungen mitgetheilt über die Bildungswärme der Säuren des Stiffstoffs (2), über die Affinität des Wasserstoffs zu den Metalloïden (3), über Bildung der Säuren des Schwefels (4). Die wichtigsten Ergebnisse dieser und anderer Untersuchungen bezüglich der gegenseitigen Affinität der Metalloïde hat Thomsen (5) selbst 1873 systematisch geordnet zusammengestellt in den nachfolgenden Tafeln. Einige neue Resultate sind von Ihm hinzugefügt, einige ältere berichtigt worden. In ähnlicher Art hat Thomsen schon Seine Resultate bezüglich der Neutralisation von Basen und Säuren (6) zusammengestellt. In der Formel Q = (A, B, C . .) bezeichnen A, B und C die bei der Reaction wirkenden getrennten Körper. Die entstehenden Verbindungen sind gewöhnlich ohne nähere Erläuterung aus dieser Formel erkennbar.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 508. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 508; im Ausz. Chem. Centr. 1872, 577. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 769; Chem. Centr. 1872, 796; ausführl. Pogg. Ann. 1873, 148, 177 bis 202, 368 bis 404. — (4) Deutsch. ch. Ges. 1872, 1014. (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1553. — (6) Jahresber. f. 1871, 104.

	Reaction.	Wärmeentwickelung.	Anmerkungen.
	1. Wasserstoff.		
Wasser	(H_2, Θ)	68360 cal	
	Mol. Verdampfungswärme bei 100°	9660	Régnault.
	Mol. Schmelzwärme	1440	Bunsen.
Hydroxyl	(H_2, Θ_2, Aq)	45290	
	$(H_2\Theta, \Theta)$	— 23070	
	$(H_2\Theta_2Aq, H_2)$	91430	
	2. Chlor.		
Unterchlorige Säure	(Cl_2, Θ)	— 18040	Gasförmige Säure.
	$(Cl_2\Theta, Aq)$	+ 9440	Absorption des Gases durch Wasser.
	(Cl_2, Θ, Aq)	— 8600	
	(Cl, Θ, H, Aq)	+ 29880	
	$(Cl\Theta H\ Aq, K\Theta H\ Aq)$	+ 9980	
Chlorsäure	(Cl_2, Θ_5, Aq)	— 20480	
	(Cl, Θ_3, H, Aq)	+ 23940	
	$(Cl\Theta_3H\ Aq, K\Theta H\ Aq)$	+ 13760	
	$(Cl\Theta_3K, Aq)$	— 10040	
	(KCl, Θ_3)	— 9760	
	$(HCl\ Aq, \Theta_3)$	— 15380	
	$(KCl\ Aq, \Theta_3)$	— 15370	
Chlorwasserstoff	(Cl, H)	+ 22000	Gasförmige Säure.
	(ClH, Aq)	17320	Absorption derselben.
	(Cl, H, Aq)	39320	
	$(ClH\ Aq, K\Theta H\ Aq)$	13750	
	3. Brom.		
Bromsäure	(Br_2, Θ_5, Aq)	— 43520	
	(Br, Θ_3, H, Aq)	+ 12420	
	$(Br\Theta_3H\ Aq, K\Theta H\ Aq)$	13750	
Bromwasserstoff	(Br_2, Aq)	1080	Lösungswärme d. Broms.
	$(BrH\ Aq, \Theta_3)$	— 15960	
	(Br, H)	+ 8440	Gasförmige Säure.
	(BrH, Aq)	19940	
	(Br, H, Aq)	28380	
	$(BrH\ Aq, K\Theta H\ Aq)$	13750	
	4. Jod.		
Jodsäure	(J_2, Θ_5)	44960	Anhydrid.
	$(J_2\Theta_5, Aq)$	— 1900	Ditte.
	(J_2, Θ_5, Aq)	43060	
	(J, Θ_3, H)	57880	Kryst. Hydrat.
	$(J\Theta_3H, Aq)$	— 2170	
	(J, Θ_3, H, Aq)	55710	
	$(JH\ Aq, \Theta_3)$	42540	
	$(J\Theta_3H\ Aq, K\Theta H\ Aq)$	13810	

	Reaction.	Wärmeentwickelung.	Anmerkungen.
Ueberjodsäure	(J, Θ_6, H_5)	185780 cal	Kryst. Hydrat.
	$(J\Theta_6H_5, Aq)$	— 1380	
	(J, Θ_6, H_5, Aq) . .	184400	
	(J, Θ_4, H, Aq) . .	47680	
	$(JHAq, \Theta_4)$	34510	
	(J_2, Θ_7, Aq) . . .	27000	
	$(J\Theta_6H_5Aq, K\Theta HAq)$.	5150	vgl. Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 2.
	$(J\Theta_6H_5Aq, 2K\Theta HAq)$	26590	
Jodwasserstoff.	(H, J)	— 6040	Gasförmige Säure.
	(HJ, Aq)	19210	
	(H, J, Aq)	13170	
	$(HJAq, K\Theta HAq)$ . .	13680	

5. Schwefel.

	Reaction.	Wärmeentwickelung.	Anmerkungen.
Schweflige Säure	$(S\Theta_2, Aq)$	7700	Gasförmige Säure.
	$(S\Theta_2, Aq)$	1500	Condensirte Säure.
	(S, Θ_2)	71070	Favre u. Silbermann.
	(S, Θ_2, Aq)	78770	
	$(S\Theta_2Aq, 2Na\Theta HAq)$.	28970	
Schwefelsäure	$(S\Theta_2, \Theta)$	32160	$S\Theta_3$ wird flüssiges Anhydrid.
	$(S\Theta_2, \Theta, Aq)$ . . .	71330	
	$(S\Theta_2Aq, \Theta)$	63630	
	$(S\Theta_2, \Theta_2, H_2)$ . . .	121840	
	$(S\Theta_3, H_2\Theta)$	21320	$S\Theta_4H_2$ wird flüssiges Hydrat.
	$(S\Theta_4H_2, Aq$	17850	
	$(S\Theta_3, Aq)$	39170	Flüssiges Anhydrid.
	(S, Θ_3)	103230	Unter der Voraussetzung, dafs $(S, \Theta_2) = 71070$ cal.
	(S, Θ_4, H_2)	192910	
	(S, Θ_4, H_2, Aq) . .	210760	
	$(S\Theta_3Aq, 2Na\Theta HAq)$	31380	
Unterschwefelsäure	$(2S\Theta_2, \Theta, Aq)$ . . .	68950	
	$(2S\Theta_2Aq, \Theta)$ . . .	53550	
	$(S\Theta_3Aq, S\Theta_2Aq)$ . .	— 10080	Wenn $S_2\Theta_5Aq$ sich bildet.
	(S_2, Θ_5, Aq)	211090	Wenn $(S, \Theta_2) = 71070$ cal.
	(S_2, Θ_6, H_2, Aq) . .	279450	
	$(S_2O_5Aq, 2Na\Theta HAq)$	27070	
Unterschweflige Säure	$(S\Theta_2, S, Aq)$ . . .	— 1570	
	$(S\Theta_2Aq, S)$	— 9270	
	$(S_2\Theta_2Aq, \Theta_4)$ . . .	215300	
	(S_2, Θ_2, Aq)	69500	Wenn $(S, \Theta_2) = 71070$ cal.
	(S_2, Θ_3, H_2Aq) . . .	137860	
Tetrathionsäure	$(2S\Theta_2, \Theta, S_2, Aq)$.	62820	
	$(2S\Theta_2Aq, \Theta, S_2)$ . .	47420	
	(S_4, Θ_5, Aq)	204960	Wenn $(S, \Theta_2) = 71070$ cal.
	(S_4, Θ_6, H_2, Aq) . .	273320	
Schwefelwasserstoff	(S, H_2)	4510	
	(SH_2, Aq)	4750	
	(S, H_2, Aq)	9260	
	$(SH_2Aq, Na\Theta HAq)$	7740	vgl. Pogg. Ann. **140**, 522.

	Reaction.	Wärmeentwickelung.	Anmerkungen.
	6. Selen.		
Selenige Säure	(Se, $Θ_2$)	57710 cal	Kryst. Anhydrid.
	($SeΘ_2$, Aq)	— 920	
	(Se, $Θ_2$, Aq)	56790	
	($SeΘ_2$ Aq, 2 NaΘH Aq)	27020	
Selensäure	(Se, $Θ_3$, Aq)	77240	
	($SeΘ_2$, Θ, Aq) . . .	19530	
	($SeΘ_2$ Aq, Θ) . . .	20450	
	($SeΘ_3$ Aq, 2 NaΘH Aq)	30390	
	7. Tellur.		
Tellurige Säure	(Te, $Θ_2$, $H_2Θ$) . . .	81190	
Tellursäure	($TeΘ_2$ Aq, Θ) . . .	25850	
	(Te, $Θ_3$, Aq)	107040	
	8. Stickstoff.		
Ammoniak	(N, H_3)	26710	Ammoniakgas.
	(NH_3, Aq)	8440	
	(N, H_3, Aq)	35150	
	(NH_3 Aq, HCl Aq) . .	12270	
	(NH_3 Aq, H_2S Aq) . .	6190	
	(N, H_4, Cl, Aq) . . .	86740	
	(N, H_4, Br, Aq) . .	75800	
	(N, H_4, J, Aq) . . .	60580	
	(N, H_5, S, Aq) . . .	50600	
	(N, H_4, Cl)	90620	Kryst. Salze aus den gasförmigen Bestandtheilen gebildet.
	(N, H_4, Br)	80180	
	(N, H_4, J)	64130	
	(NH_3, HCl)	41910	
	(NH_3, HBr)	45030	
	(NH_3, HJ)	43460	
Stickstoffoxydul	(N_2, Θ)	— 18320	Gasförmiges Product.
Untersalpetersäure	(NΘ, Θ)	+ 19570	
	($NΘ_2$, Aq)	7750	
Salpetersäure	(2 $NΘ_2$ Aq, Θ) . . .	18300	
	($N_2Θ_3$, $Θ_2$, Aq) . . .	72940	
	($NΘ_2$, Θ, H, Aq) . .	51080	
	9. Kohlenstoff.		
Kohlenoxyd und Kohlensäure	(ЄΘ, Θ)	66810	
	(Є$Θ_2$, Aq)	5880	
	(ЄΘ, Θ, Aq) . . .	72690	
	(Є, $Θ_2$)	96960	Favre u. Silbermann für Holzkohle.
	(Є, Θ)	30150	Wenn (Є, $Θ_2$) = 96960 cal.

	Reaction.	Wärmeentwickelung.	Anmerkungen.
Sumpfgas, Aethylen und Acetylen	(CH_4, Θ_4)	4.52480 cal	
	(C_2H_4, Θ_6)	6.55800	
	(C_2H_2, Θ_5)	5.62110	
	(C, H_4)	23760	Wenn $C, \Theta_2) = 96960$ cal.
	(C_2, H_4)	— 4160	
	(C_2, H_2)	—48270	

Wärmeentwicklung bei Bildung und Zersetzung der Ameisensäure.

J. Thomsen (1) hat aus der Wärmeentwicklung bei der Zersetzung des ameisensauren Kali's mittels übermangansaurem Kali in wässeriger Lösung zunächst diejenige Wärmemenge berechnet, welche das Resultat einer Oxydation des ameisensauren Kali's zu normalem kohlensaurem Kali sein würde :

$$(C\Theta_2HKAq, \Theta, K\Theta HAq) = 72912 \text{ cal},$$

d. h. wenn in Wasser gelöstes ameisensaures Kali durch Sauerstoff und Kalilösung in normales kohlensaures Kali verwandelt wird, dann ist die Wärmeentwicklung pro Molekül des ameisensauren Kali's 72912 cal. Aus dieser Zahl läfst sich nun leicht die Verbrennungswärme der Ameisensäure aus ihren Bestandtheilen berechnen. Es ist nämlich

$$\left.\begin{array}{rl} 147 \text{ cal} & = (C\Theta_2H_2, Aq) \\ 13200 & = (C\Theta_2H_2Aq, K\Theta HAq) \\ 72912 & = (C\Theta_2HKAq, \Theta, K\Theta HAq) \\ \hline 86259 \text{ cal} & \end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{ll} (C\Theta_2H_2, \Theta) & = 60193 \text{ cal} \\ (C\Theta_2, 2K\Theta HAq) & = 26066 \\ \hline & 86259 \text{ cal.} \end{array}\right.$$

Aus den beigefügten Versuchswerthen Thomsen's resultirt also $(C\Theta_2H_2, \Theta) = 60193$ cal, d. h. 1 Mol. Ameisensäurehydrat entwickelt bei der vollständigen Oxydation zu Wasser und Kohlensäure eine Wärme von 60193 cal, 1 g Ameisensäure 1308 cal. Hiernach berechnet sich nun die Wärmeentwicklung bei der Bildung der Ameisensäure aus ihren Elementen folgendermaafsen :

$$\begin{array}{ccccccc} (C, H_2, \Theta_2) & + & (CH_2\Theta_2, \Theta) & = & (C, \Theta_2) & + & (H_2, \Theta) \\ 105124 \text{ cal} & + & 60193 \text{ cal} & = & 96960 \text{ cal} & + & 68357 \text{ cal.} \end{array}$$

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber 1872, 957.

Für die Verbrennungswärme des Kohlenstoffs bei der Kohlensäurebildung ist der von Favre und Silbermann bestimmte Werth 96960 cal benutzt, die übrigen Zahlen sind Bestimmungen von Thomsen.

Wärmeentwicklung bei Bildung und Zersetzung der Ameisensäure.

Bildet sich die Ameisensäure aus Kohlenoxyd und Wasser, dann ist die Wärmeentwicklung aus folgenden Gliedern zusammengesetzt:

$$(C, \Theta) + (H_2, \Theta) + (C\Theta, H_2\Theta) = (C, \Theta_2, H_2)$$
$$80160 \text{ cal} + 68357 \text{ cal} + 6607 \text{ cal} = 105124 \text{ cal}.$$

Thomsen fand ferner $(C\Theta, \Theta) = 66800$ cal. Es ist demnach $(C\Theta, H_2\Theta) = 6607$ cal, d. h. die Bildung der Ameisensäure aus Kohlenoxyd und Wasser würde 6607 cal entbinden. Gröſser, nämlich 19954 cal, ist diejenige Wärmeentbindung, welche die thatsächliche Bildung des ameisensauren Natrons aus Kohlenoxyd und Natronlauge begleitet. Es ist nämlich

$$(C\Theta, H_2\Theta) + (C\Theta_2H_2, Aq) + (C\Theta_2H_2Aq, Na\Theta HAq) = (C\Theta, Na\Theta HAq)$$
$$6607 \text{ cal} + 147 \text{ cal} + 18200 \text{ cal} = 19954 \text{ cal}.$$

Die Bildung der Ameisensäure aus Kohlenoxyd und Wasserstoff würde ebenfalls von einer Wärmeentbindung begleitet sein, nämlich von 8164 cal, denn es ist

$$(C, \Theta_2) + (C\Theta_2, H_2) = (C, \Theta_2, H_2)$$
$$96960 \text{ cal} + 8164 \text{ cal} = 105124 \text{ cal},$$

die aber selbstverständlich nur für normale Temperatur giltig ist. Für die Temperatur t ist die Wärmeerscheinung der Zersetzung $-(C\Theta_2, H_2) + R_t - Q_t$, worin R_t die Wärmecapacität der Ameisensäure und Q_t diejenige der entstehenden Producte beim Erwärmen von normaler Temperatur bis zu t^0 bedeuten. Die Erwärmung der Ameisensäure von normaler Temperatur (10°) auf ihren Siedepunkt umfaſst 82°; die spec. Wärme ist nach Favre und Silbermann 0·604; die aufgenommene Wärmemenge wird demnach 0·604. 82. 46 = 2277 cal. Die latente Wärme des Ameisensäuredampfs ist ebenfalls nach Favre und Silbermann 120·7 cal, folglich für das Molekül = 46. 120·7 = 5552 cal. Es wird demnach für den Siedepunkt der Säure R_{100} = 2277 + 5552 = 7829 cal. Da nun nach Regnault die

Wärmeentwicklung bei Bildung und Zersetzung der Ameisensäure.

spec. Wärme der Kohlensäure 0·2164, diejenige des Wasserstoffs 3·405 ist, so erfordert die Erwärmung eines Moleküls dieser Gase von 18 bis 100° eine Wärmemenge $Q_{100} = (2 . 3{\cdot}405 + 44 . 0{\cdot}2164)\ 82 = 1339$ cal. Eine Zersetzung der Ameisensäure bei dem Siedepunkt würde demnach von folgender Wärmeentwicklung begleitet sein:

$$8164 + 7829 - 1339 = -1674 \text{ cal.}$$

Die Zersetzung findet aber erst statt bei bedeutend höherer Temperatur. Wenn nun die Wärmecapacität der Ameisensäuredämpfe gröfser ist als die Summe derjenigen ihrer Zersetzungsproducte, so wird bei steigender Temperatur der Werth der Zersetzung sich allmälig Null nähern und bei noch höherer Temperatur positiv werden. Nach Berthelot beginnt die Zersetzung der Ameisensäure bei 170° und ist bei 265° so lebhaft, dafs die Temperatur der Dämpfe um 14° steigt, was mit der vorstehenden Entwicklung gut übereinstimmt. Demnach bietet das thermische Verhalten der Ameisensäure keine Anomalien dar, wie Berthelot auf Grundlage falsch berechneter Zahlenwerthe hervorgehoben hatte. Die Bildung der Säure aus Kohlenoxyd und Wasser, ebenso wie aus Wasserstoff und Kohlensäure, selbst ohne Mitwirkung von Natronhydrat, wird von einer Wärmeentbindung begleitet sein.

Wärmeentwicklung bei doppelter Umsetzung.

Berthelot und Longuinine (1) haben thermochemische Untersuchungen angestellt über Bildung von Körpern durch doppelte Zersetzung unter Anwendung eines Calorimeters von Platin, welches 600 cbcm Flüssigkeit fafste und vor zu rascher Erkaltung geschützt war durch Umgebung mit einer versilberten Hülle und einer Wasserhülle. 1 Aeq. *Phosphorchlorür* PCl_3 entwickelt mit Wasser (1 Thl. Chlorür auf 100 Thl. Wasser ungefähr) 63600 cal, mit Kalilösung (eine Lösung von 2 auf 100) 132400 cal;

(1) Compt. rend. 75, 100; im Ausz. Chem. Centr. 1872, 515.

1 Aeq. *Phosphorbromür* PBr_3 mit Wasser 64100 cal, mit Kalilösung 130600 cal; 1 Aeq. *Phosphorchlorid* PCl_5 mit Wasser 118900 cal, mit Kalilösung 220100 cal; 1 Aeq. *Phosphoroxychlorid* $PCl_3\Theta$ mit Wasser 74700 cal, mit Kalilösung 148700 cal. Hiernach veranlafst die Einwirkung eines Säurechlorids auf Wasser eine Wärmeentwicklung, welche fast proportional ist der Anzahl der in die Wasserstoffsäure umgewandelten Chloräquivalente :

$C_2H_3Cl\Theta$	bildet	HCl	(gelöst) und entwickelt	23300 cal
PCl_3	„	3 HCl	„ „ „	21200 . 3
$PCl_3\Theta$	„	3 HCl	„ „ „	24900 . 3
PCl_5	„	5 HCl	„ „ „	23800 . 5
PCl_5 (bei der Umwandlung in $PCl_3\Theta$) bildet 2 HCl (gelöst) und entwickelt				22100 . 2.

Aus den obigen Versuchswerthen lassen sich auch noch für andere Reactionen die Zahlenwerthe für die Wärmeentwicklung ableiten und vergleichen.

P. A. Favre und C. A. Valson (1) haben eine Reihe von Untersuchungen über die *krystallinische Dissociation* bei der Auflösung von Salzen mitgetheilt. Wenn ein krystallisirtes Salz sich in Wasser löst, so tritt eine Reihe verschiedenartiger Erscheinungen auf, deren Gesetze wegen der Vielheit der Theilarbeiten, aus denen sich die Gesammtarbeit zusammensetzt, noch nicht erkannt sind. Die wichtigste und augenfälligste Seite dieser Vorgänge bieten die Wärmeverhältnisse dar, welche ein Maafs für die geleistete innere und äufsere Arbeit abgeben. Allerdings giebt das Calorimeter nur das Gesammtresultat an und es ist nicht immer leicht, aus demselben die Antheile herauszufinden, welche den einzelnen Theilarbeiten zukommen. Wichtig ist ferner die Aenderung der Raumverhältnisse, da die Auflösung eines Salzes in der Regel von einer

Wärmeentwicklung und Volumänderung beim Auflösen von Salzen.

(1) Compt. rend. **73**, 1144, 1876; **75**, 330, 385, 1066; **77**, 577; Chem. Centr. 1872, 26, 31, 572, 651; 1873, 730; theilweise Gazz. chim. ital. 1872, 563; 1873, 37.

Wärmeentwicklung und Volumänderung beim Auflösen von Salzen.

Verminderung des Gesammtvolums begleitet ist. Die Salze, welche die meiste Wärme entbinden, erleiden zugleich auch die stärkste Contraction, und wenn das Salz beim Krystallisiren Wasser aufnimmt, so findet der gröfste Theil der Contraction bei der Krystallbildung selbst statt. Es kann daher vorkommen, dafs ein grofser Theil der entwickelten Wärme eine Folge der Contraction ist. Die Verminderung des Gesammtvolums, des Salzes sowohl wie des Lösungsmittels, läfst sich leicht bestimmen durch Vergleichung der Dichte der Salzlösung mit den Dichten des Salzes und des Lösungsmittels. Da nun auch auf anderen Wegen eine Volumverminderung des Wassers bewirkt werden kann, z. B. durch Abkühlung d. h. durch Entziehung einer gewissen Wärmemenge, so kann man die Zahl der Calorien, welche einer gewissen Contraction des Wassers entsprechen und demnach auch die dabei geleistete mechanische Arbeit bestimmen. Wenn man nun auf Grund der Principien der mechanischen Wärmetheorie annimmt, dafs die verschiedenen Kräfte, welche dieselbe Wirkung hervorbringen und sich in einander überführen lassen, äquivalent sind, so folgt daraus, dafs man durch Messung der Volumverminderung beim Auflösen der Salze ein Maafs für die von dem Salze auf das Wasser ausgeübte Coërcitivwirkung erlangt.

In erster Linie haben Favre und Valson ihre Aufmerksamkeit auf Gruppen derartiger Salze gewandt, welche gewisse Analogieen und gewisse Verschiedenheiten darbieten. Solche sind die in Bezug auf ihre Krystallisation beträchtlich verschiedenen *Sulfate.* Denn zunächst zeigen sich Abweichungen in Bezug auf Krystallform, ferner sind sie bald wasserfrei, bald von geringerem oder gröfserem Krystallwassergehalt bis zu 10 Aeq. Ueberdiefs sind mehrere unter ihnen fähig, in Folge ihres Isomorphismus zusammen zu krystallisiren und sich dabei bezüglich ihres Krystallwassergehalts gegenseitig zu beeinflussen. Diese Salze wurden demgemäfs successive in Form wasserfreier

oder mehr oder weniger wasserhaltiger Krystalle oder endlich in theilweise entwässertem Zustande angewendet. Die Entwässerung wurde bald durch Erwärmen bald durch längere oder kürzere Einwirkung von mehr oder weniger verdünntem Alkohol ausgeführt. Uebrigens wurden alle zu den Versuchen benutzten Salze analysirt, um genau den Wassergehalt zu erfahren. Gewisse Sulfate können indefs weder in völlig noch in theilweise entwässertem Zustande zu den Versuchen angewandt werden, weil ihre Lösung zu langsam erfolgt. Es sind diefs diejenigen des Eisens, des Nickels, des Kobalts, des Aluminiums sowie die Alaune. Nachstehende Tabellen enthalten die beim Lösen von je 1 Aeq. in 1 l Wasser beobachteten Wärmeentwicklungen; die erste für wasserfreie oder mehr oder weniger wasserhaltige Salze, die zweite für zusammenkrystallisirte Salze, die dritte für verschiedene Sulfate mit verschiedenem aber entsprechendem Wassergehalt. Wärmeentwicklung und Volumänderung beim Auflösen von Salzen.

Sulfat	Formel	Aequivalent	Wärmeentwicklung
Schwefels. Eisen	$SO_4Fe, 7HO$	139·00	— 2182 cal
„ Zink	$SO_4Zn, 7HO$	143·75	— 2074
„ Magnesia	$SO_4Mg, 7HO$	123·50	— 1860
„ Nickel	$SO_4Ni, 7HO$	140·50	— 1944
„ Kobalt	$SO_4Co, 7HO$	140·50	— 1680
„ Kupfer	$SO_4Cu, 5HO$	125·00	— 1216
„ Mangan	$SO_4Mn, 5HO$	120·50	+ 285
„ Cadmium	$SO_4Cd, 3HO$	131·00	+ 1531
„ Natrium	$SO_4Na, 10HO$	161·00	— 9300
„ Zink	SO_4Zn, HO	89·75	4812
	$SO_4Zn, 3{\cdot}75HO$	114·50	2205
	$SO_4Zn, 4{\cdot}46HO$	120·89	1354
	$SO_4Zn, 4{\cdot}55HO$	121·70	1198
	$SO_4Zn, 6{\cdot}17HO$	136·30	— 397
„ Magnesia	SO_4Mg, HO	69·50	5493
„ Kupfer	SO_4Cu, HO	89 00	4734
„ Mangan	SO_4Mn, HO	84·50	4216
„ Cadmium	SO_4Cd, HO	113·00	3010
„ Magnesia	SO_4Mg	60·50	10152
„ Zink	SO_4Zn	80·75	9289
„ Kupfer	SO_4Cu	80·00	8149
„ Mangan	SO_4Mn	75·50	7085

Wärmeentwicklung und Volumänderung beim Auflösen von Salzen.

Sulfat		Formel	Aequivalent	Wärmeentwicklung
Schwefels.	Cadmium	SO_4Cd	104·00	5344
"	Natrium	SO_4Na	71·00	354
"	Kalium	SO_4K	87·00	— 3170
"	Ammonium	SO_4H_4N	66·00	— 975

Sulfat	Formel	Aequivalent	Wärmeentwicklung	Die Krystalle enthalten:
Schwefels. Kupfer und schwefels. Zink zusammenkrystallisirt				
Schwefels. Zink	$SO_4Zn, 5HO$	125·75	— 1166 cal	23·28 Proc. $SO_4Zn, 5HO$
" Kupfer	$SO_4Cu, 7HO$	143·00	— 2060	44·30 Proc. $SO_4Cu, 7HO$
Schwefels. Kupfer und schwefels. Magnesia zusammenkrystallisirt				
Schwefels. Magnesia	$SO_4Mg, 5HO$	105·00	— 1194	10·94 Proc. $SO_4Mg, 5HO$
" Kupfer	$SO_4Cu, 7HO$	143·00	— 2130	47·37 Proc. $SO_4Cu, 7HO$

Sulfat	wasserfrei	mit 1 HO	mit 3 HO	mit 5 HO	mit 7 HO	mit 10 HO
SO_4Mg	10152 cal	5493 cal		— 1194 cal	— 1860 cal	
Zn	9289	4812		— 1166	— 2074	
Cu	8149	4734		— 1216	— 2130	
Mn	7085	4216		+ 235		
Fe					— 2182	
Ni					— 1944	
Co					— 1680	
Cd	5344	3010	1531			
Na	354					— 9300
Am	— 975					
K	— 3170					

Zuerst ergiebt sich aus diesen Zahlen, daſs die wasserfreien Sulfate sehr verschiedene im Allgemeinen aber positive Resultate ergeben, daſs aber mit der Zunahme des Wassergehalts die Verschiedenheiten abnehmen. Die Differenzen sind schon auffallend geringer, wenn das Salz nur ein einziges Aequivalent Wasser enthält und bei 7 Aeq. bewegen sich die Unterschiede innerhalb sehr enger Grenzen; gleichzeitig werden alle Resultate negativ. Bei einem Wassergehalt von 5 Aeq. macht nur das schwefels. Mangan eine Ausnahme. — Bezüglich der Wärmeerscheinungen bei zusammenkrystallisirten Salzen findet man einerseits, daſs die Wärmeentwicklung bei der Auflösung des einen Salzes nahezu dieselbe bleibt, wenn in dem Wasser schon das andere Salz aufgelöst ist; die Gesammtentwicklung beim Auflösen zweier Salze in einer angemessenen

Menge Wasser ist also gleich der Summe der einzelnen Wärmeentwicklungen. Aber andererseits liefern die zusammenkrystallisirten Salze eine hiervon sehr abweichende Wärmeentwicklung, indem die Doppelsalze bei ihrer Auflösung eine Wärmemenge binden, welche die Summe der durch die einzelnen Salze gebundenen Wärmemengen bedeutend übertrifft, wie folgende Tabelle lehrt. Wärmeentwicklung und Volumänderung beim Auflösen von Salzen.

Salz	Wärme-entwicklung	A. Summe		B. Wärme-entwicklung	Unterschied zwischen A. u. B.
SO_4K $SO_4Cu, 5HO$	— 3170 cal — 1216	— 4386 cal	Doppelsalz mit 7 HO	— 7180 cal	2794
SO_4H_4N $SO_4Cu, 5HO$	— 975 — 1216	— 2191	Doppelsalz mit 7 HO	— 5622	2431
ClK ClCu, 2HO	— 4574 + 2323	— 2251	Doppelsalz mit 2 HO	— 3491	1240

Zur Erkennung des Einflusses der Volumänderungen auf die Wärmeentwicklung beim Lösen von Salzen haben Favre und Valson (1) die Dichten der Salze sowohl im wasserfreien als auch im krystallisirten wasserhaltigen Zustande und überdiefs auch die Dichten der entsprechenden normalen Lösungen, d. h. derjenigen Lösungen, welche je ein in Grammen gegebenes Aeq. des wasserfreien Salzes im Liter enthalten, genau bestimmt. Dieselben sind dabei durch Vergleichung Ihrer Ergebnisse mit denjenigen anderer Beobachter zu der Ueberzeugung gelangt, dafs die *Dichte* eines Salzes keine absolut constante Gröfse ist. Vielmehr mufs man annehmen, dafs die Umstände der Entstehung des Salzes, z. B. die langsamere Krystallisation oder rasche Erzeugung durch Fällung, geringe Abweichungen zur Folge haben. Bekanntlich hat man diefs schon für verschiedene andere Körper, z. B. Schwefel, Phosphor und eine grofse Anzahl von Metallen dargethan. Vielleicht ist es auch nothwendig die Capillarwirkung zu berücksichtigen, wenn man die Dichte pulverförmiger Salze, die in diesem

(1) Compt. rend. 1873, 77, 577.

Wärmeentwicklung und Volumänderung beim Auflösen von Salzen.

Zustande eine grofse Oberfläche darbieten, unter einer Flüssigkeit bestimmt. Endlich kann auch letztere eine wirklich chemische Wirkung ausüben, wie z. B. durch der Luft ausgesetztes Terpentinöl die Jodüre unter Abscheidung von Jod zersetzt werden. In folgender Tabelle sind die Versuchsergebnisse zusammengestellt:

Formel	Dichte des wasserfreien Salzes	Temperatur	Dichte des wasserhaltigen Salzes	Temperatur	Dichte der normalen Flüssigkeit	Temperatur
ClCa, 6HO	2·160	27·0°	1·701	17·1°	1·0439	15·0°
ClSr, 6HO	3·035	17·2	1·932	17·2	1·0667	15·0
ClBa, 2HO	3·844	16·8	3·054	15·5	1·0887	14·9
BrNa, 4HO	3·198	17·3	2·165	16·8	1·0768	14·8
BrSr, 6HO	3·985	20·5	2·358	17·9	1·1024	18·2
JNa, 4HO	3·654	18·2	2·448	20·8	1·1104	14·8
NO_6Ca, 4HO	2·504	17·9	1·878	18·0	1·0568	14·8
NO_6Sr, 4HO	2·980	16·8	2·249	15·5	1·0811	14·8
SO_4Na, 10HO	2·681	20·7	1·455	26·5	1·0606	21·2
SO_4Cu, 5HO	3·707	19·0	2·248	18·9	1·0776	20·2
$SO_4Al^2/_3$, 6HO	2·672	22·5	1·767	22·1	1·0568	22·0
$SO_4Cr^2/_3$, 5NO	2·743	17·2	1·867	17·2	1·0600	15·0
$SO_4\left(\frac{K,Cu}{2}\right)\frac{7HO}{2}$	2·784	20·5	2·186	18·8	1·0713	20·2
CO_3Na, 10HO	2·407	20·5	1·456	19·0	1·0519	18·2
BO_7Na, 10HO	2·371	20·0	1·711	20·0	1·0190	20·2
BO_6, 6HO	1·825	21·6	1·493	20·5	1·0106	20·2

Mit Hilfe dieser Zahlen lassen sich nun die Contractionsverhältnisse feststellen und z. B. für das *Natriumcarbonat* folgendermaafsen berechnen:

Wasserfreies Salz	Aequivalent P	53 g
	Dichte D	2·407
	Volum $V = \frac{P}{D}$	22·02 cbcm
Wasserhaltiges Salz mit 10HO	Aequivalent P	143 g
	Dichte D	1·456
	Volum $V = \frac{P}{D}$	98·22 cbcm
Volum des wasserfreien Salzes		22·0 cbcm
Volum des Krystallwassers		90·0 cbcm
Summe beider Volume		112·0 cbcm
Volum von CO_3Na, 10HO		98·2 cbcm
Contraction bei der Krystallbildung		13·8 cbcm
Normale Lösung	Gewicht der Flüssigkeit P	1053·0 g
	Dichte D	1·0519
	Volum $= V \frac{P}{D}$	1001·0 cbcm

Das wasserfreie Natriumcarbonat und das Wasser erleiden indem sie sich mit einem Krystalle mit 10 Aeq. Wasser verbinden eine Contraction von 13·8 cbcm auf 112·0 cbcm, d. h. ungefähr um 1/8 des Gesammtvolums der zusammentretenden Bestandtheile. Da das Volum des wasserfreien Salzes 22·0 und dasjenige der normalen Lösung 1001·0 cbcm ist, so hat das Gesammtvolum der Bestandtheile 1022·0 cbcm eine Contraction um 21·0 cbcm erlitten. Wenn man von dieser Contraction von 21·0 cbcm, welche der Lösung des wasserfreien Salzes entspricht, die Contraction 13·8 cbcm, welche bei der Krystallbildung stattfindet, abzieht, so bleiben 7·2 cbcm, welche Zahl der Contraction entspricht, die durch die Auflösung von 1 Aeq. wasserhaltigen Salzes entsteht.

Wärmeentwicklung und Volumänderung beim Auflösen von Salzen.

Wenn man diese Rechnung für jedes der obigen Salze ausführt, so ergeben sich die in den Rubriken a, b, (a—b) aufgeführten Zahlen nachstehender Tabelle. a bedeutet die Contraction des Gesammtvolums von Salz und Lösungsmittel, veranlafst durch die Auflösung des wasserfreien Salzes; b die Contraction während der Krystallbildung und (a-b) die Contraction in Folge der Auflösung des wasserhaltigen Salzes. Zugleich enthält diese Tabelle noch die Auslegung der Versuchsresultate vom thermischen und mithin auch vom mechanischen Gesichtspunkte aus. Nach H. Kopp ist nämlich der Ausdehnungscoëfficient des Wassers bei 15° ungefähr 0·0001320. Daraus folgt, dafs sich 1 l Wasser bei der Abkühlung um 1° auf 999·8680 cbcm zusammenzieht und dafs eine Contraction um 1 cbcm für 1 l einer Temperaturerniedrigung von 7·576° entspricht, d. i. einer Wärmeabgabe von 7576 cal, wenn das Gramm als Einheit gilt, welche Zahl demnach das Maafs für die Arbeit abgiebt, die nöthig ist, um das Volum von 1 l Wasser um 1 cbcm bei 15° zu vermindern. Um daher die Wärmewirkungen, welche den mit a, b und (a-b) bezeichneten Contractionen entsprechen, in Calorien auszudrücken, hat man die betreffenden Zahlen mit 7576 zu multipliciren.

Wärmeentwicklung und Volumänderung beim Auflösen von Salzen.

Auf diese Weise sind die in den Columnen A, B und (A-B) verzeichneten Zahlen erhalten worden.

Formel	a cbcm	A cal	b cbcm	B cal	(a-b) cbcm	(A-B) cal
ClCa, 6 HO	14·5	109852	15·3	115913	— 0·8	— 6061
ClSr, 6 HO	14·3	108337	11·1	84094	3·2	24243
ClBa, 2 HO	12·3	93185	5·1	38638	7·2	54547
BrNa, 4 HO	8·0	60608	4·0	30304	4·0	30304
BrSr, 6 HO	11·8	80397	9·7	73487	2·1	15910
JNa, 4 HO	5·4	40910	1·0	7576	4·4	33334
NO_6Ca, 4 HO	9·7	73487	5·8	43941	3·9	29546
NO_6Sr, 4 HO	12·7	96215	8·5	64396	4·2	31819
SO_4Na, 10 HO	16·7	126519	5·8	43941	10·9	82578
SO_4Cu, 5 HO	19·3	146217	11·0	83336	8·3	62881
$SO_4Al^2/_3$, 6 HO	21·0	159096	12·5	94700	8·5	64396
$SO_4Cr^2/_3$, 5 HO	18·5	140156	9·6	72730	8·9	67426
$SO_4\left(\frac{K,Cu}{2}\right),\frac{7HO}{2}$	18·5	140156	6·1	46214	12·4	93942
CO_3Na, 10 HO	21·0	159096	13·8	104549	7·2	54547
BO_7Na, 10 HO	34·4	260614	20·9	158338	13·5	102276
BO_6, 6 HO	16·2	122731	9·3	70457	6·9	52274

In der weiter folgenden Tabelle ist die durch das Quecksilbercalorimeter bestimmte positive oder negative Wärmeentwicklung bei Lösung der wasserfreien Salze unter C, diejenige bei Lösung der wasserhaltigen unter C′ aufgeführt. Die Differenz C-C′ ist demnach die der Krystallbildung entsprechende Wärmemenge.

Formel	C	C′	C-C′
ClCa, 6 HO	+ 9053 cal	— 1629 cal	+ 10682 cal
ClSr, 6 HO	+ 5483	— 3586	+ 9069
ClBa, 2 HO	+ 1172	— 2418	+ 3590
BrNa, 4 HO	+ 109	— 4882	+ 4991
BrSr, 6 HO	+ 7850	— 3112	+ 10962
JNa, 4 HO	+ 1762	— 5716	+ 7478
NO_6Ca, 4 HO	+ 2014	— 4061	+ 6075
NO_6Sr, 4 HO	— 2348	— 6415	+ 3977
SO_4Na, 10 HO	+ 354	— 9300	+ 9654
SO_4Cu, 5 HO	+ 8198	— 1274	+ 9472
$SO_4Al^2/_3$, 6 HO		+ 1359	
$SO_4Cr^2/_3$, 5 HO		— 1085	
$SO_4\left(\frac{K,Cu}{2}\right),\frac{7HO}{2}$	+ 4190	— 6854	+ 11044
CO_3Na, 10 HO	+ 3658	— 7840	+ 11498
BO_7Na, 10 HO	+ 5092	— 11110	+ 16202

Die Gesammtheit der Ergebnisse führt zu den nachstehenden Schlufsfolgerungen : 1) Die Salze ordnen sich nach den Contractionen in folgender aufsteigender Reihe: Borate, Carbonate, Sulfate, Chloride, Nitrate, Bromide, Jodide. 2) Die durch ein wasserfreies Salz bewirkte Contraction ist gröfser als die durch das wasserhaltige Salz bewirkte. Das Chlorcalcium allein zeigt in dieser Hinsicht keine grofse Verschiedenheit in genannten beiden Zuständen. 3) Die Contraction, welche durch Auflösung eines wasserhaltigen Salzes hervorgebracht wird, ist im Allgemeinen geringer als die durch die Krystallbildung bewirkte Contraction. 4) Die Wärmemengen, welche den Contractionen entsprechen, sind weit gröfser als die durch das Calorimeter angegebenen. Diefs rührt daher, dafs die durch die Contraction des Wassers bei der Auflösung erzeugte Wärmemenge nicht, wie bei der freien Abkühlung, nach aufsen geht und fühlbar wird, sondern oft vollständig durch das sich auflösende Salz, welches sich dissociirt, absorbirt und damit latent wird. Die durch das Calorimeter angegebene Wärmeentwicklung ist daher nur die Differenz (in der Regel von negativem Vorzeichen) zwischen dem thermopositiven Vorgang der Contraction des Wassers und dem thermonegativen Vorgang der Dissociation der Salzelemente. 5) Nach dem Vorhergehenden müssen die durch das Calorimeter gefundenen Wärmeentwicklungen der letzten Tabelle von denjenigen der vorletzten Tabelle abgezogen werden, um diejenigen Wärmemengen zu erhalten, welche ausschliefslich der Erscheinung der Lösung zugehören. So verursacht z. B. das wasserfreie Natriumcarbonat bei der Auflösung eine Volumverminderung von 21 cbcm, welche 159096 cal entspricht; von diesen giebt aber das Calorimeter nur 3658 cal an; die der Auflösung zukommende Wärmebindung beträgt also 155438 cal. Andererseits verursacht die Auflösung des krystallisirten Natriumcarbonats eine Volumverminderung von 7·2 cbcm, welche 54547 cal entspricht; das Calorimeter dagegen giebt —7840 cal an;

Wärmeentwicklung und Volumänderung beim Auflösen von Salzen.

die der Auflösung von CO_3Na, 10 HO zukommende Wärmebindung beträgt also 159096 — (—7840) = 62387 cal. 6) Endlich sind die Werthe von C-C' der letzten Tabelle sämmtlich positiv, woraus folgt, daſs alle untersuchten Salze, welche bei ihrer Krystallisation Wasser aufnehmen, dabei Wärme entbinden.

Wärmeentwicklung und Volumänderung beim Auflösen der Alaune.

P. A. Favre und C. A. Valson (1) haben auch über die *krystallinische Dissociation der Alaune* durch Untersuchung der Wärmeentwicklungen und Volumänderungen beim Lösen in Wasser Aufschluſs zu erhalten versucht. Diese Gruppe von analogen Salzen zeigt demselben Typus angehörige Formeln und in Bezug auf Krystalle eine Uebereinstimmung, die nichts zu wünschen übrig läſst. In den beiden nachstehenden Tabellen sind die Hauptergebnisse zusammengefaſst. Die in der Columne v enthaltenen Zahlen geben die Volumzunahme in cbcm, welche das Wasser durch die Auflösung von 1 Aeq. Salz erleidet. Aus dem Aequivalentgewicht P und der Dichte D der Salze erhält man deren Volum $V = \frac{P}{D}$. Vor der Auflösung ist das Gesammtvolum = 1 + V, nach der Auflösung = 1 + v; daher ist V-v die Contraction. Da in der Tabelle V_1 das Volum des krystallisirten Salzes, v_1 die Volumzunahme des Wassers beim Lösen desselben, V das Volum des wasserfreien Salzes, v die Volumzunahme des Wassers beim Lösen desselben bezeichnet, so bedeuten die Differenzen V_1-v_1 die Contractionen in Folge der Auflösung des krystallisirten Salzes und V-v diejenigen in Folge der Auflösung des wasserfreien Salzes. Die Columne V_2 = V + 6 HO enthält das Volum des wasserfreien Salzes vermehrt um das Volum des Krystallisationswassers in unverbundenem Zustande gedacht.

(1) Compt. rend. **74**, 1016, 1165; **75**, 798, 925, 1000; Chem. Centr. 1872, 457, 474, 730; 1873, 42; Gazz. chim. ital. 1872, 262, 569.

Formel der Salze	V cbcm	V_1 cbcm	$V_2 = V + 6 HO$ cbcm	V_2-V_1 cbcm	v cbcm	V-v cbcm	v_1 cbcm	V_1-v_1 cbcm
SO_4K	32·80				19·71	13·09		
SO_4Am	37·38				26·98	10·40		
$SO_4Al^2/_3$	21·38				0·35	21·03		
$SO_4\left(\frac{3 Al^2/_3, K}{4}\right) + 6 HO$	24·69	67·98	78·69	10·71	4·83	19·86	58·81	9·17
$SO_4\left(\frac{3 Al^2/_3, Am}{4}\right) + 6 HO$	25·43	69·36	79·43	10·07	6·88	18·55	60·62	8·74
$SO_4\left(\frac{3 Fe^2/_3, K}{4}\right) + 6 HO$	26·45	68·84	80·45	11·61	10·54	15·91	65·18	3·66
$SO_4\left(\frac{3 Fe^2/_3, Am}{4}\right) + 6 HO$	26·69	70·38	80·69	10·31	12·34	14·35	66·35	4·03
$SO_4\left(\frac{3 Cr^1/_3, K}{4}\right) + 6 HO$	26·21	68·90	80·21	11·31	7·07	19·14	61·04	7·86
$SO_4\left(\frac{3 Cr^1/_3, Am}{4}\right) + 6 HO$	26·65	70·64	80·65	10·01	8·68	17·97	62·70	7·94
$SO_4Al^2/_3 + 6 HO$	21·38	62·90	75·38	12·48	0·35	21·05	54·34	8·56

Wärmeentwicklung und Volumänderung beim Auflösen der Alaune

Die nachfolgende Tabelle enthält die Wärmemengen, welche der inneren Arbeit der Auflösung entsprechen. Die Zahlenwerthe wurden erhalten durch Multiplication der entsprechenden Werthe der vorigen Tabelle mit 7576, welche Zahl derjenigen Wärmemenge entspricht, die einem Liter Wasser bei einer Volumverminderung um 1 cbcm entzogen wird (vergl. S. 77).

Formel der Salze	V-v cal	V_1-v_1 cal	V_2-V_1 cal
SO_4Am	99170		
SO_4Am	78790		
$SO_4Al^2/_3$	159328	64851	94548
Alaun: Aluminium-Kalium	150459	69472	81139
Alaun: Aluminium-Ammonium	140535	66214	76290
Alaun: Eisen-Kalium	120534	27728	93109
Alaun: Eisen-Ammonium	108716	30531	78109
Alaun: Chrom-Kalium	145005	59547	85685
Alaun: Chrom-Ammonium	136141	60153	75886

Die Interpretation dieser Zahlen führt zu denselben oder ganz ähnlichen Folgerungen, wie solche auf S. 79 schon für andere Salze gezogen wurden. Die Zahlen dieser letztvorstehenden Tabelle sind sehr hoch gegenüber den durch das Calorimeter erhaltenen sehr niedrigen und nicht

Wärmeentwicklung und Volumänderung beim Auflösen der Alaune.

selten negativen Ergebnissen in nachstehenden Tabellen, was auf einen hohen Betrag der Lösungsarbeit deutet, in welcher nach Favre und Valson vielleicht tiefer gehende Modificationen einbegriffen sind.

Wärmeentwicklung bei der Lösung von 1 Aeq. Alaun in ungefähr 1000 Aeq. Wasser :

Alaune	Aequivalent	Wärmeentwicklung bei 8 bis 11°	Wärmeentwicklung bei 19 bis 21°
Kaliumalaun	474·5	— 9803 cal	— 9883 cal
Ammoniumalaun	453·5	— 9580	— 9631
Kaliumchromalaun	500·5	— 9651	— 9499
Ammoniumchromalaun	479·5	— 9628	— 9889
Kaliumeisenalaun	503·0	— 16016	
Ammoniumeisenalaun	482·0	— 16571	— 18060

Wärmeentwicklung durch Bildung von gesättigten Lösungen bei Ueberschufs von Alaun :

Alaune	Aequivalent	Wärmeentwicklung	Temperatur	Salzmenge in 100 g Wasser
Kaliumaluminiumalaun	474·5	— 9627 cal	19·5°	11·115 g
Ammoniumaluminiumalaun	453·5	— 9692	20·1	11·255
Kaliumchromalaun	500·5	— 9706	20·2	20·910
Ammoniumeisenalaun	482·0	— 18570	20·1	80·320

Hiernach übt die Menge des Lösungswassers keinen Einflufs aus, denn die Resultate beider Tabellen stimmen überein.

Für eine dritte bei 20° ausgeführte Versuchsreihe waren die Alaune vorher bei 85° getrocknet worden. Um die ganze Menge der Hydratationswärme der ungefähr noch 10 Aeq. Wasser enthaltenden Alaune zu erhalten, mufs man von den beobachteten Wärmeentwicklungen A diejenigen für die 24 Aeq. Wasser enthaltenden Salze in den nächst vorstehenden Tabellen verzeichneten abzählen oder, da sie negativ sind, mit entgegengesetztem Vorzeichen hinzuzählen.

Wärmeentwicklung und Volumänderung beim Auflösen der Alaune.

Alaun, getr. bei 85°	Noch vorhandene Aeq. Wasser	Aequivalent	Wärmeentwicklung A	Hydratationswärme
Kaliumaluminiumalaun	10·00	348·50	12416 cal	22047 cal
Ammoniumaluminiumalaun	10·83	335·00	12098	21724
Kaliumchromalaun	11·67	389·50	8825	
Ammoniumchromalaun	10·75	360·25	4851	

In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse verzeichnet, welche durch Auflösung von schwefels. Thonerde in reinem Wasser, in einer Lösung von 1 Aeq. schwefelsauren Kali's in einer solchen von 1 Aeq. schwefelsauren Ammoniaks und durch Auflösung desselben bei 100° getrockneten Salzes erhalten wurden :

Schwefels. Thonerde	Formel	Aequivalent	Wärmeentwicklung	Hydratationswärme
gelöst in reinem Wasser	$(SO_4)_3Al_2, 18HO$	333·5	4078 cal	
gelöst in einer Lösung von 1 Aeq. schwefels. Kali	"	"	3982	
gelöst in einer Lösung von 1 Aeq. schwefels. Ammoniak	"	"	4064	
getrocknet bei 100°	$(SO_4)_3Al_2, 6HO$	225·5	27997	27997 — 4078 = 23919 cal.

Gemäfs den 3 ersten der nächstvorstehenden Wärmeentwicklungen entstehen die Alaune nicht aus ihren constituirenden Bestandtheilen innerhalb einer wässerigen Lösung.

Zustand der Metallsalze in Lösungen.

Berthelot (1) hat über den Zustand der Metallsalze in Lösungen auf thermochemischem Wege Aufschlufs zu erhalten versucht. Die Wechselzersetzungen zwischen gelösten Salzen lassen sich nachweisen und bis zu einem gewissen Grade messen, sobald eine Base bei ihrer Vereinigung mit 2 Säuren in Gegenwart einer bestimmten Menge Wasser solche Wärmemengen entwickelt, dafs der Unterschied derselben nicht gleich demjenigen ist, welchen eine andere Base mit den nämlichen Säuren giebt :

(1) Compt. rend. 74, 48, 119; theilweise Chem. Centr. 1872, 66.

Zustand der Metallsalze in Lösungen

$N\text{-}N_1 > N'\text{-}N'_1$(1). Das beständigste Salz, welches durch die Vereinigung der stärksten Säure mit der stärksten Base entsteht, bildet sich in vorwiegender Menge. Die Wärmemenge, welche bei der Entstehung der Metallsalze entwickelt wird, schwankt mit der zur Auflösung dienenden Wassermenge innerhalb weiterer Grenzen als für die alkalischen Salze. Nach den angestellten Versuchen hält sich Berthelot für berechtigt, den Eintritt einer doppelten Zersetzung zwischen alkalischen Acetaten und Zinksalzen anzunehmen. Das Natriumsulfat, ein Salz mit starker Base und starker Säure, und das Zinkacetat, ein Salz mit schwacher Base und schwacher Säure, entstehen innerhalb Lösungen von äquivalenter Zusammensetzung mit Vorliebe. Kupferacetat entsteht in beträchtlicher Menge, wenn nicht vollständig, beim Mischen von Kupfer-Sulfat, -Chlorür oder -Nitrat mit Natriumacetat. Das schwefelsaure Eisenoxyd erleidet weder durch Verdünnung Zersetzung noch durch Sieden bleibende Veränderung. Das Nitrat erleidet ebenfalls keine dauernde Zersetzung, aber wenn man die Flüssigkeit eindampft, so destillirt Salpetersäure über und Eisenoxyd scheidet sich ab. In den Lösungen der Eisenoxydsalze ist das Eisenoxyd mit den betreffenden Säuren nur unvollständig verbunden und ist das Wasser von Einfluſs auf den Gleichgewichtszustand. Seine zersetzende Wirkung ist namentlich bei Salzen mit schwachen Säuren, z. B. beim essigs. Eisenoxyd, bemerklich. Dieselbe nimmt mit der Menge und der Temperatur zu, ist aber keine augenblickliche. Die Reactionen sind nicht immer umkehrbar, weil das Eisenoxyd durch die Trennung von den Säuren unfähig wird, in seine ursprünglichen Verbindungen wieder einzugehen. Aus weiteren thermischen Beobachtungen über die Einwirkung der Säure auf das entsprechende Eisenoxydsalz,

(1) Vgl. J. Thomsen's entsprechende Ergebnisse Jahresber. f. 1871, 112, 117.

über die wechselseitige Einwirkung von 2 Eisenoxydsalzen, über die Einwirkung des Eisenoxydsalzes auf ein Alkalisalz der nämlichen Säure, über die Einwirkung der Säuren auf Eisenoxydsalze mit einer andern Säure und über Doppelzersetzung der Eisenoxydsalze mit anderen Salzen schliefst Berthelot, dafs die starke Base vorwiegend die starke Säure in Beschlag nimmt, wie diefs für Ammoniaksalze, Zinksalze, Kupfersalze, Bleisalze u. s. w. festgestellt wurde. Dabei ist die relative Kraft der Säuren bestimmt durch ihre wechselseitigen Verdrängungen, welche durch positive oder negative Angaben des Thermometers angezeigt werden.

Constitution der gelösten sauren Salze.

Berthelot (1) weist auf thermo-chemischem Wege nach, dafs die sauren Salze der einbasischen Säuren beim Lösen in Wasser vollständig oder fast vollständig zersetzt werden, während diejenigen der zweibasischen Säuren nur eine theilweise Zersetzung erleiden, welche mit den Mengen von Wasser, Säure und neutralem Salze variirt. Dieses Ergebnifs über den Zustand der Salze in ihren Lösungen schien auch schon aus früheren Versuchen von Berthelot und Saint Martin (2) über deren Vertheilung zwischen zwei Lösungsmitteln hervorzugehen. Es wurden nun die getrennten Lösungen von je 1 Aeq. der einbasischen Säuren, wie Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure, und der entsprechenden Salze in je 2 l Flüssigkeit vermischt:

KCl + HCl	— 0·03 cal (3)	$NO_6K + NO_6H$	+ 0·01 cal
NaCl + HCl	— 0·03	$NO_6Na + NO_6H$	— 0·04
AmCl + HCl	— 0·04	$NO_6Am + NO_6H$	+ 0·02

Alle diese Zahlen sind von der nämlichen Ordnung und Gröfse wie die Einwirkung des Wassers auf die einzelnen Säuren oder Salze und übersteigen kaum die Versuchsfehler. Daher fehlt jedes thermische Anzeichen für das Bestehen

(1) Compt. rend. 75, 207, 263; Chem. Centr. 1872, 569. — (2) Jahresber. f. 1869, 49. — (3) Die hier zu Grunde liegende Wärmeeinheit ist 1000 mal so grofs als die gewöhnliche. Vgl. Jahresber. f. 1871, 87, (2).

Zustand der Metallsalze in Lösungen.

gelöster saurer Salze, welche die einbasischen Säuren bilden könnten. — Mit zweibasischen Säuren, wie Schwefelsäure und Oxalsäure, wurden folgende Werthe beobachtet:

$SO_4K + SO_4H$	— 1·04	Diese Ergebnisse stimmen überein mit den Beobachtungen von Graham und denjenigen von Thomsen.
$SO_4Na + SO_4H$	— 1·05	
$SO_4Am + SO_4H$	— 0·93	
$^1/_2 C_4Na_2O_8 + {}^1/_2 C_4H_2O_8$	— 0·42	

Hiernach besteht eine eigenthümliche Reaction zwischen den zweibasischen Säuren und deren neutralen Salzen. Behufs Erkenntniſs derselben wurde das Verhältniſs der Componenten abgeändert:

SO_4K (87 g in 1 l)	+ SO_4H (49 g in 1 l)		— 1·23
„	+ $2 SO_4H$	„	— 1·59
„	+ $5 SO_4H$	„	— 1·84
„	+ $10 SO_4H$	„	— 1·90

Die Wärmeabsorption nimmt zu mit der Schwefelsäuremenge, wie es scheint bis zum Grenzwerth —2·0, welcher der vollständigen Umwandlung von 1 Aeq. neutralem schwefels. Kali in das saure Salz entspräche. — Für die Oxalsäure schien der Grenzwerth bei —0·6 zu liegen:

$C_4Na_2O_8$ (33·5 g in 1 l)	+ $C_4H_2O_8$ (22.5 g in 1 l)		— 0·39 . 2
„	+ $2 C_4H_2O_8$	„	— 0·49 . 2
„	+ $4 C_4H_2O_8$	„	— 0·57 . 2

Zu dem gelösten Disulfat wurden nach und nach mehrere Aequivalente des neutralen Sulfats zugefügt:

SO_4H (49 g in 1 l)	+ SO_4K (87 g in 1 l)		— 1·26
„	+ $2 SO_4K$	„	— 1·70
„	+ $5 SO_4K$	„	— 1·99
„	+ $10 SO_4K$	„	— 2·20

Demnach ergiebt sich annähernd die nämliche Ziffer —2·0 für die vollständige Umwandlung der Schwefelsäure in gelöstes Disulfat. — Für das Natriumdioxalat ergeben sich die gleichen Schlüsse auf den obigen Grenzwerth —0·6:

$C_4H_2O_8$ (22·5 g in 1 l)	+ $C_4Na_2O_8$ (33·5 g in 2 l)		— 0·44·2
„	+ $2 C_4Na_2O_8$	„	— 0·53·2
„	+ $4 C_4Na_2O_8$	„	— 0·62·2

Die Abänderung der Wassermengen lieferte folgende Werthe: Zustand der Metallsalze in Lösungen.

SO_4K (1 Aeq. in 1 l)	+	SO_4H (1 Aeq. in 1 l)	— 1·23	
„ (1 Aeq. in 2 l)	„	(1 Aeq. in 2 l)	— 1·04	
„ (1 Aeq. in 4 l)	„	(1 Aeq. in 4 l)	— 0·98	
„ (1 Aeq. in 10 l)	„	(1 Aeq. in 10 l)	— 0·80	ungefähr.

Die Wärmeabsorption ist um so geringer je verdünnter die Lösungen sind. Setzt man voraus, dafs sie der Bildung einer gewissen Menge Disulfat entstammt, so ist die Menge dieses Salzes um so geringer je beträchtlicher die Wassermenge ist. Nimmt man den Werth —2·0 als die vollständige Verbindung darstellend an, so würde 1 Aeq. Disulfat bei der Lösung in 2 l Wasser zu ungefähr $^1/_3$, in 20 l ein wenig mehr als zur Hälfte zersetzt werden. In Folge dieser fortschreitenden Zersetzung entbindet die Lösung des Kaliumdisulfats Wärme bei der Verdünnung mit Wasser entgegen dem gewöhnlichen Verhalten der neutralen und beständigen Salze. So z. B. entwickelt eine Lösung von 40 g des Salzes in 1 l bei der Verdünnung mit seinem gleichen Volum Wasser für 1 Aeq. + 0·33 cal, während die gleiche Verdünnung äquivalenter Lösungen des Kaliumsulfats und der Schwefelsäure getrennt genommen nur eine Gesammtmenge von nahe + 0·06 geben. Die theilweise Zersetzung des gelösten Kaliumdisulfats in freie Säure und Kaliumsulfat wird noch bestätigt durch die beim Erkalten erfolgende Ausscheidung von krystallisirtem neutralem Sulfat aus heifs bereiteten Lösungen des Disulfats. Da dieser Ausscheidung durch alleinigen Zusatz von überschüssiger Schwefelsäure vorgebeugt werden kann, so ist sie nicht einzig durch die geringere Löslichkeit des Kaliumsulfats bedingt. — Diese Thatsachen beweisen, dafs sich zwischen dem Wasser und dem gebildeten sauren Salz einer zweibasischen Säure einerseits und andererseits der Säure selbst und dem neutralen Salz ein gewisses, von den relativen Mengen der Componenten abhängiges Gleichge-

Zustand der Metallsalze in Lösungen.

wicht herstellt, in Folge dessen die 4 Körper in den Lösungen nebeneinander bestehen.

Durch die folgende Untersuchung findet Berthelot den Grund der Wärmebindung bei der Bildung eines gelösten Disulfats, welches ja eine wirkliche chemische Verbindung ist, in dem Ineinandergreifen der Wirkungen mehrerer Vorgänge, deren hauptsächlichster, d. i. die Bildung des Disulfats, für sich allein betrachtet wirklich eine beträchtliche Wärmeentbindung erzeugt.

1) Die Lösung von SO_4K (1 Th. + 50 Th. Wasser) entwickelte für 1 Aeq. Salz	— 3·02 cal
Eine mit $11^1/_2$ Th. Wasser bereitete Lösung entwickelte beim Verdünnen mit seinem gleichen Wasservolum	— 0·11
Bei weiterem Zusatz eines neuen Wasservolums	— 0·04
Die Lösung in $11^1/_2$ Th. Wasser beim Verdünnen mit 5 Vol. Wasser entwickelt ungefähr	— 0·16
2) $SO_4H + 110 H_2O_2$ nach Thomsen	+ 8·54
Beim Verdünnen mit einem gleichen Wasservolum + 0·14 / Die vorstehende verdünnte Flüssigkeit bei Zusatz von 5 Vol. Wasser . . . . . . + 0·19	+ 0·33
3) S_2O_8KH (1 Th. + 50 Th. Wasser) für 1 Aeq. . .	— 3·27
Bei Zusatz von 1 Th. Salz zu dieser Lösung . .	— 3·72
Daher 1 Th. Salz + 25 Th. Wasser	— 3·50

Bei der Auflösung dieses Salzes wird also um so mehr Wärme gebunden je geringer die Wassermenge ist, was mit der Wärmeentbindung durch Verdünnung der oben besprochenen Lösung übereinstimmt.

4) Von dem Anfangssystem SO_4H (1 Aeq. in 2 l) und SO_4K (1 Aeq. in 2 l) kann man zu dem Endsystem [$SO_4H + SO_4K$] (1 Aeq. in 4 l) auf zwei verschiedenen Wegen gelangen:

Erster Gang: Man mischt einfach die beiden Flüssigkeiten . . . . — 1·04 cal

Zweiter Gang: Man trennt SO_4H von der Lösung . . . — 8·54 cal

Man trennt SO_4K von der Lösung . . . + 2·98

Man verbindet wasserfrei $SO_4K + SO_4H$. x

Man löst S_2O_8KH . — 3·48

Summe . — 9·04 + x = — 1·04

Zustand der Metallsalze in Lösungen.

Hiernach ist $x = + 8{\cdot}0$ cal und dieses die Wärmemenge, welche bei der Bildung des Kaliumdisulfats bei 23° frei wird, da obige Versuche 4) sich auf Temperaturen zwischen 22 und 24° beziehen.

Die bei der Entstehung des Disulfats in Lösung beobachtete Abkühlung erklärt sich aus den verschiedenen Reactionen von entgegengesetztem Zeichen, unter welchen die Trennung von Wasser und Schwefelsäure und die Auflösung des Disulfats von beträchtlicher Wärmebindung begleitet sind. Umgekehrt mufs die Verdünnung einer Disulfatlösung Wärme entbinden hauptsächlich weil in Folge der Spaltung des Salzes eine gewisse Menge Schwefelsäure frei wird, welche bei ihrer Verdünnung mit Wasser Wärme entbindet.

Berthelot hat ferner die Erscheinungen der Hydratation und der Zersetzung während des Vorgangs der Auflösung genauer erforscht, indem Er das Verhalten des wasserfreien Disulfats mit dem des wasserhaltigen verglich. Zunächst berechnet sich die Wärmeentwicklung bei der Verbindung von wasserfreier Schwefelsäure mit trocknem schwefels. Kali, $SO_3 + SO_4K = S_2O_7K$, aus folgenden Versuchen:

Anfangssystem: Wasserfreie Säure, trockenes Sulfat und Wasser (4 l).

Endsystem: Disulfathydrat in Lösung.

Erster Gang:	$SO_3 + SO_4K = S_2O_7K$	y cal	
	$S_2O_7K + HO + Aq = S_2O_8KH$		
	gelöst	+ 1·45	
	Verdünnung, ungefähr . .	+ 0·11	
Zweiter Gang:	SO_3 + Wasser		+ 18·65 cal
	SO_4K + Wasser		− 2·98
	$SO_4H + SO_4K$		− 1·04
	Summe	y + 1·65 =	14·63

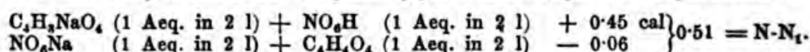
Hiernach ist $y = + 13{\cdot}0$ cal und dieses die Wärmemenge, welche bei Vereinigung von $SO_3 + SO_4K$ zu festem S_2O_7K frei wird. — Die Hydratation dieses Salzes $S_2O_7K + HO$ entbindet $+ 5{\cdot}0$ cal oder die Hälfte der durch $SO_3 + HO = SO_4H$ entwickelten Wärme, welche $+ 10{\cdot}1$ cal ist.

Vertheilung einer Base zwischen mehreren Säuren in Lösungen.

Berthelot (1) hat ferner die Vertheilung einer Base zwischen mehreren Säuren in Lösungen aus thermochemischen Beobachtungen erschlossen.

Einbasische Säuren :

Salpetersäure und Essigsäure gegen Natron zu gleichen Aequivalenten :



$C_4H_3NaO_4$ (1 Aeq. in 2 l) + NO_6H (1 Aeq. in 2 l)	+ 0·45 cal	} 0·51	= N-N₁.
NO_6Na (1 Aeq. in 2 l) + $C_4H_4O_4$ (1 Aeq. in 2 l)	− 0·06		

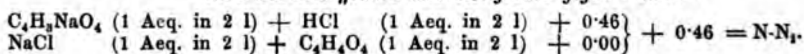
Die thermische Wirkung von Essigsäure auf Natriumnitrat läſst sich nicht von der durch bloſse Verdünnung des letzteren erzeugten (—0·09) unterscheiden. Es verdrängt also die Salpetersäure aus gelösten Acetaten die Essigsäure ganz oder fast ganz. Auch bei Abwesenheit von Wasser würde die Wärmeentwicklung in gleichem Sinne eintreten gemäſs folgenden Zahlen :

NO_6H + Wasser (Hess, Thomsen)	+ 7·6 cal
Seine Wirkung auf gelöstes NaO	+ 13·7
Trennung von NO_6Na	4·6
	+ 25·9

$C_4H_4O_4$ + Wasser	+ 0·4 cal
Seine Wirkung auf gelöstes NaO	+ 13·3
Trennung von $C_4H_3NaO_4$	− 3·8
	+ 9·9

Die Verdrängung von $C_4H_4O_4$ durch NO_6H entwickelt demnach bei Abwesenheit von Wasser 25·9 — 9·9 = 16·0 cal.

Chlorwasserstoffsäure und Essigsäure gegen Natron :



$C_4H_3NaO_4$ (1 Aeq. in 2 l) + HCl (1 Aeq. in 2 l)	+ 0·46	} + 0·46	= N-N₁.
NaCl (1 Aeq. in 2 l) + $C_4H_4O_4$ (1 Aeq. in 2 l)	+ 0·00		

Noch gröſser ist die Wärmeentwicklung bei den wasserfreien Körpern :

HCl + Wasser (Berthelot und Louguinine)	+ 17·4 cal
Vereinigung mit gelöstem NaO	+ 13·7
Abscheidung des wasserfreien NaCl	+ 1·1
	+ 32·2

$C_4H_4O_4$ + Wasser	+ 0·4 cal
Seine Wirkung auf gelöstes NaO	+ 13·3
Abscheidung des $C_4H_3NaO_4$	− 3·8
	+ 9·9

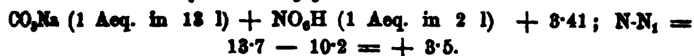
(1) Compt. rend. 75, 435, 480, 538, 583; Chem. Centr. 1872, 668, 745.

Die Salzsäure verdrängt also bei gewöhnlicher Temperatur in allen Fällen die Essigsäure aus ihrer Verbindung mit Natron.

Vertheilung einer Base zwischen mehreren Säuren in Lösungen.

Mehrbasische Säuren :

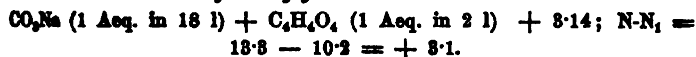
Salpetersäure gegen Natriumcarbonat :



CO_3Na (1 Aeq. in 18 l) + NO_6H (1 Aeq. in 2 l) + 3·41; N-N$_1$ = 13·7 — 10·2 = + 3·5.

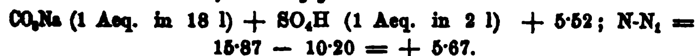
Die Salpetersäure verdrängt daher die Kohlensäure vollständig, ohne dafs in der Lösung Dicarbonat gebildet wird.

Essigsäure gegen Natriumcarbonat :



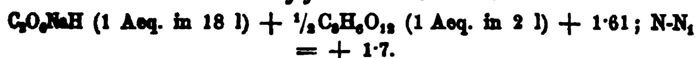
CO_3Na (1 Aeq. in 18 l) + $C_4H_4O_4$ (1 Aeq. in 2 l) + 3·14; N-N$_1$ = 13·3 — 10·2 = + 3·1.

Schwefelsäure gegen Natriumcarbonat :



CO_3Na (1 Aeq. in 18 l) + SO_4H (1 Aeq. in 2 l) + 5·52; N-N$_1$ = 15·87 — 10·20 = + 5·67.

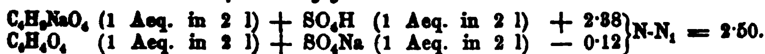
Weinsäure gegen Natriumcarbonat :



C_2O_6NaH (1 Aeq. in 18 l) + $^1/_2C_8H_6O_{12}$ (1 Aeq. in 2 l) + 1·61; N-N$_1$ = + 1·7.

Hiernach ergiebt sich die vollständige Zersetzung von aufgelösten Carbonaten unter Wärmeentbindung durch Salpetersäure, Essigsäure, Schwefelsäure und Weinsäure.

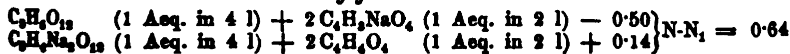
Schwefelsäure gegen Natriumacetat :



$C_4H_3NaO_4$ (1 Aeq. in 2 l) + SO_4H (1 Aeq. in 2 l) + 2·38
$C_4H_4O_4$ (1 Aeq. in 2 l) + SO_4Na (1 Aeq. in 2 l) — 0·12 } N-N$_1$ = 2·50.

Der directe Versuch gab N-N$_1$ = 15·87 — 13·20 = 2·57.

Weinsäure gegen Natriumacetat :



$C_8H_6O_{12}$ (1 Aeq. in 4 l) + $2C_4H_3NaO_4$ (1 Aeq. in 2 l) — 0·50
$C_8H_4Na_2O_{12}$ (1 Aeq. in 4 l) + $2C_4H_4O_4$ (1 Aeq. in 2 l) + 0·14 } N-N$_1$ = 0·64

Berthelot giebt, wie oben für die einbasischen Säuren, so auch für die mehrbasischen eine Zusammenstellung von Bestimmungen, welche die Wärmeentwicklung bei der Einwirkung der betreffenden wasserfreien Substanzen abzuleiten gestattet. Als Hauptresultat ergiebt sich bei allen untersuchten Einwirkungen eine vollständige oder nahezu vollständige Verdrängung der einen Säure durch die andere sowohl für trockene Körper als auch in Lösungen.

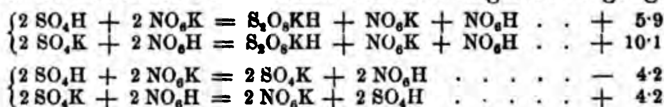
Salpetersäure und Salzsäure gegen Sulfate :

SO_4K	(1 Aeq. in 2 l)	$+ NO_6H$	(1 Aeq. in 2 l)	— 1·78	1·97;	$N\text{-}N_1$ = 1·88.
NO_6K	„	$+ SO_4H$	„	+ 0·19		
SO_4Na	„	$+ NO_6H$	„	— 1·99	2·19;	$N\text{-}N_1$ = 2·15.
NO_6Na	„	$+ SO_4H$	„	+ 0·20		
SO_4Am	„	$+ NO_6H$	„	— 1·76	2·06;	$N\text{-}N_1$ = 2·12.
NO_6Am	„	$+ SO_4H$	„	+ 0·30		
SO_4K	„	+ HCl	„	— 1·92	2·29;	$N\text{-}N_1$ = 2·12.
KCl	„	$+ SO_4H$	„	+ 0·37		
SO_4Na	„	+ HCl	„	— 1·83	2·12;	$N\text{-}N_1$ = 2·18.
NaCl	„	$+ SO_4H$	„	+ 0·29		
SO_4Am	„	+ HCl	„	— 1·66	2·04;	$N\text{-}N_1$ = 2·00.
AmCl	„	$+ SO_4H$	„	+ 0·39		

Vertheilung einer Base zwischen mehreren Säuren in Lösungen.

Nach **Berthelot** stimmen diese Versuchswerthe mit denjenigen von **Graham** und von **Thomsen** (1) überein, welche Forscher daraus auf eine Theilung der Base zwischen den beiden Säuren geschlossen haben. Aber **Thomsen** habe die wahre Ursache dieser Theilung nicht erkannt, weil er nicht auf die Rolle des Wassers und die Bildung von Disulfaten Rücksicht genommen hat, während die letztere Erscheinung die Erklärung biete. Der Existenz der von **Thomsen** (1) angenommenen verschiedenen Avidität, eines für jede Säure constanten Sättigungsbestrebens, werde durch die Reaction der Acetate auf verschiedene Säuren (Schwefelsäure, Oxalsäure, Weinsäure) verglichen mit der Reaction der Chlorüre und der Nitrate auf dieselben Säuren widersprochen. **Berthelot** weist nach, dafs die beobachteten Wirkungen vorausgesehen werden können nach den Wärmemengen, welche bei der Einwirkung der wasserfreien Körper ins Spiel kommen, und berechnet werden können nach dem wirklichen Zustand des Disulfats in den Flüssigkeiten :

Bei Abwesenheit des Wassers hat man folgende Vorgänge :



$$\begin{cases} 2\,SO_4H + 2\,NO_6K = S_2O_8KH + NO_6K + NO_6H \quad . \; . \; + \; 5·9 \\ 2\,SO_4K + 2\,NO_6H = S_2O_8KH + NO_6K + NO_6H \quad . \; . \; + \; 10·1 \end{cases}$$

$$\begin{cases} 2\,SO_4H + 2\,NO_6K = 2\,SO_4K + 2\,NO_6H \quad . \; . \; . \; . \; . \; - \; 4·2 \\ 2\,SO_4K + 2\,NO_6H = 2\,NO_6K + 2\,SO_4H \quad . \; . \; . \; . \; . \; + \; 4·2 \end{cases}$$

(1) Jahresber. f. 1870, 126.

Vertheilung einer Base zwischen mehreren Säuren in Lösungen.

Die Natriumsalze liefern gleiche Ergebnisse mit sehr wenig verschiedenen Zahlenwerthen : + 6·7 und + 10·5 einerseits und andererseits — 3·6 und + 3·6.

Aus diesen Zahlen folgt auch die den Säurefabrikanten wohlbekannte Thatsache, dafs ein Ueberschufs an Schwefelsäure zur Verdrängung der Salpetersäure nöthig und hinreichend ist :



$$2\,SO_4H + NO_6K = S_2O_8KH + NO_6H \quad . \; . \; . \quad + 5{\cdot}9,$$

während ein Ueberschufs von Salpetersäure nicht über die Bildung des Disulfats hinaus kann.

Die Reactionen der Schwefelsäure auf die Chlorüre und der Chlorwasserstoffsäure auf die Sulfate erklären sich ebenso; nur mufs man von flüssiger Chlorwasserstoffsäure ausgehen, um die Resultate vergleichbar zu machen.

Hiernach lassen sich die Vorgänge bei der Einwirkung zwischen Säuren und Salzen in wässerigen Lösungen übersehen.

SO_4K (1 Aeq. in 1 l)	+ NO_6H	(1 Aeq. in 1 l)	. .	— 1·81
NO_6K „	+ SO_4H	„	. .	— 0·07
SO_4K (1 Aeq. in 2 l)	+ NO_6H	(1 Aeq. in 2 l)	. .	— 1·78
NO_6K „	+ SO_4H	„	. .	+ 0·19
SO_4K (1 Aeq. in 4 l)	+ NO_6H	(1 Aeq. in 4 l)	. .	— 1·60
NO_6K „	+ SO_4H	„	. .	+ 0·24
SO_4K (1 Aeq. in 10 l)	+ NO_6H	(1 Aeq. in 10 l)	. .	— 1·40
NO_6K „	+ SO_4H	„	. .	+ 0·15
SO_4K (1 Aeq. in 1 l)	+ HCl	(1 Aeq. in 1 l)	. .	— 2·02
KCl „	+ SO_4H	„	. .	+ 0·15
SO_4K (1 Aeq. in 2 l)	+ HCl	(1 Aeq. in 2 l)	. .	— 1·92
KCl „	+ SO_4H	„	. .	+ 0·31
SO_4K (1 Aeq. in 4 l)	+ HCl	(1 Aeq. in 4 l)	. .	— 1·72
KCl „	+ SO_4H	„	. .	+ 0·31
SO_4K (1 Aeq. in 10 l)	+ HCl	(1 Aeq. in 10 l)	. .	— 1·46
KCl „	+ SO_4H	„	. .	+ 0·35

Aus diesen Zahlen ergiebt sich, dafs die Reaction immer dieselbe bleibt, wie grofs auch die Verdünnung sein möge. Berthelot theilt noch weitere Versuchsreihen mit, in welchen die relativen Mengen des neutralen Sulfats, der Salpetersäure, der Schwefelsäure und des einbasischen Salzes successive abgeändert sind. Wenn man weniger als 2 Aeq. des neutralen Salzes für 1 Aeq. Salpetersäure

Vertheilung einer Base zwischen mehreren Säuren in Lösungen.

anwendet, so kann letztere nicht vollständig in Nitrat umgewandelt werden; das schliefsliche Gleichgewicht stellt sich dann her zwischen den 6 Körpern: Wasser, Schwefelsäure, Salpetersäure, Nitrat, neutrales und saures Sulfat.

Oxalsäure gegen Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure:

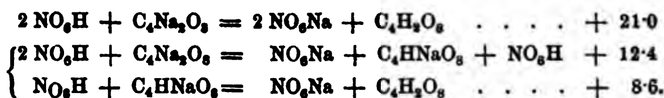
3 NO_6H	(1 Aeq. in 2 l)	$+ \frac{1}{2} C_4Na_2O_8$	(33·5 g in 1 l) . .	— 0·73
1 NO_6H	„	$+ \frac{1}{2} C_4Na_2O_8$	„ . .	— 0·60
1 NO_6H	„	$+ \frac{3}{2} C_4Na_2O_8$	„ . .	— 0·89
3 HCl	„	$+ \frac{1}{2} C_4Na_2O_8$	„ . .	— 0·74
1 HCl	„	$+ \frac{1}{2} C_4Na_2O_8$	„ . .	— 0·70
1 HCl	„	$+ \frac{3}{2} C_4Na_2O_8$	„ . .	— 1·07.

Oxalsäure giebt bei Gegenwart von Natrium-Nitrat oder -Chlorür in allen Verhältnissen nur eine innerhalb der Versuchsfehler liegende Wärmeentwicklung $\pm$ 0·05.

Diese Zahlen entsprechen einer fast vollständigen Verdrängung der Oxalsäure durch die gegnerischen Säuren, denn

$$N\text{-}N_1 = 14{\cdot}34 - 13{\cdot}69 = 0{\cdot}65 \text{ für Chlorwasserstoffsäure und}$$
$$14{\cdot}34 - 13{\cdot}72 = 0{\cdot}62 \text{ für Salpetersäure.}$$

Bei Gegenwart eines Ueberschusses von neutralem Oxalat hat man überdiefs noch die Abkühlung in Folge der Bildung des Dioxalats im ungefähren Betrag von —0·40. — Diese gänzliche Verdrängung konnte vorausgesehen werden, denn sie entspricht derjenigen Einwirkung, welche zwischen den wasserfreien Körpern am meisten Wärme entbindet:



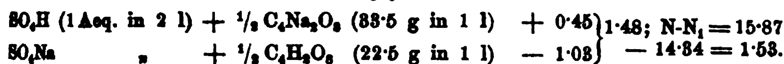
$$2\,NO_6H + C_4Na_2O_8 = 2\,NO_6Na + C_4H_2O_8 \quad \ldots\ldots \quad + 21{\cdot}0$$
$$\left\{\begin{array}{l} 2\,NO_6H + C_4Na_2O_8 = NO_6Na + C_4HNaO_8 + NO_6H \quad + 12{\cdot}4 \\ NO_6H + C_4HNaO_8 = NO_6Na + C_4H_2O_8 \quad \ldots\ldots \quad + 8{\cdot}6. \end{array}\right.$$

Oxalsäure gegen Essigsäure:

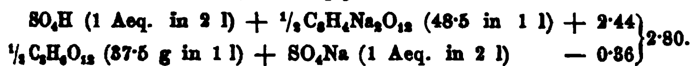
$$\left.\begin{array}{l} C_4H_3NaO_4\,(1\text{ Aeq. in } 2\text{ l}) + \frac{1}{2}C_4H_2O_8\,(22{\cdot}5\text{ g in } 1\text{ l}) \; + 0{\cdot}80 \\ \frac{1}{2}C_4Na_2O_8\,(33{\cdot}5\text{ g in } 1\text{ l}) + C_4H_4O_4\,(1\text{ Aeq. in } 2\text{ l}) \; - 0{\cdot}22 \end{array}\right\} \begin{array}{l} 1{\cdot}02;\; N\text{-}N_1 = 14{\cdot}34 \\ - 13{\cdot}30 = 1{\cdot}04. \end{array}$$

Diese Zahlen deuten eine Theilung an, bei welcher die Oxalsäure ungefähr $\frac{4}{5}$ der Base und die Essigsäure $\frac{1}{5}$ nimmt.

Schwefelsäure gegen Oxalsäure :

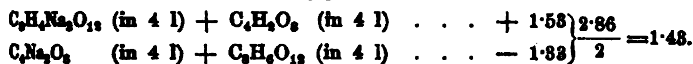

SO_4H (1 Aeq. in 2 l) + $^1/_2\,C_4Na_2O_8$ (33·5 g in 1 l) + 0·45 } 1·48; N-N$_1$ = 15·87
SO_4Na „ + $^1/_2\,C_4H_2O_8$ (22·5 g in 1 l) — 1·03 } — 14·34 = 1·53.

Schwefelsäure gegen Weinsäure :


SO_4H (1 Aeq. in 2 l) + $^1/_2\,C_8H_4Na_2O_{12}$ (48·5 in 1 l) + 2·44 } 2·80.
$^1/_2\,C_8H_6O_{12}$ (37·5 g in 1 l) + SO_4Na (1 Aeq. in 2 l) — 0·36 }

Die Schwefelsäure verdrängt fast ganz die Weinsäure.

Oxalsäure gegen Weinsäure :


$C_8H_4Na_2O_{12}$ (in 4 l) + $C_4H_2O_8$ (in 4 l) . . . + 1·53 } $\frac{2·86}{2}$ = 1·43.
$C_4Na_2O_8$ (in 4 l) + $C_8H_6O_{12}$ (in 4 l) . . . — 1·33 }

Die Base theilt sich fast gleich zwischen den beiden Säuren unter Bildung von Dioxalat und Ditartrat. — Berthelot versucht von den vorstehenden in Lösungen vor sich gehenden Einwirkungen durch Berechnung der Wärmeentwicklungen bei Einwirkung der wasserfreien Körper Rechenschaft zu geben in der schon S. 92 u. S. 94 angeführten Weise.

Affinität oder Wärmeentwicklung nach Multiplen gemeinschaftlicher Constanten.

J. Thomsen (1) sucht durch nachfolgende Beispiele den Satz zu begründen, daſs die Gröſse der Affinität oder die Wärmeentwicklung der chemischen Processe als Multiplum gemeinschaftlicher Constanten auftritt (2) :

1. Bildung der Oxyde des Schwefels :

(S, O_2)	= 71072 cal	= 4.17768 cal	Favre u. Silbermann
(SO_2, O, Aq)	= 71350	= 4.17837	Thomsen
(SO_4H_2, Aq)	= 17848	= 1.17848	Thomsen
(SO_2, O, H_2O)	= 53502	= 3.17834	Thomsen
(S, O_3, H_2O)	= 124574	= 7.17796	
(S, O_3, Aq)	= 142422	= 8.17803.	

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 170; J. pr. Chem. [2] 5, 248; Ann. chim. phys. [4] 27, 508. — (2) Die in Klammern stehenden Ausdrücke bezeichnen die Wärmemengen, welche bei Einwirkung der durch ein Komma getrennten und in Atomgewichten angegebenen zusammengebrachten Substanzen erzeugt werden. Das Zeichen Aq giebt an, daſs der mit Wasser verbundene Stoff in einer so groſsen Menge gelöst ist, daſs weiterer Zusatz von Wasser keine Wärmeänderungen mehr hervorruft.

Affinität oder Wärmeentwicklung nach Multiplen gemeinschaftlicher Constanten.

2. Bildung der Oxyde des Stickstoffs :

$(N_2\Theta_2, \Theta_2)$	= 39136 cal	abnorme Reactionen (siehe oben)
$(N_2\Theta_4, Aq)$	= 15505	
(N_2, Θ)	= − 18316	= − 1 . 18316 cal
$(N_2\Theta_4 Aq, \Theta)$	= + 18300	= + 1 . 18300
$(N_2\Theta_2, \Theta, Aq)$	= 36341	= 2 . 18170
$(N_2\Theta_2, \Theta_2, Aq)$	= 54641	= 3 . 18214
$(N_2\Theta_2, \Theta_3, Aq)$	= 72941	= 4 . 18235.

3. Bildung der Sulfate :

$(Cu, \Theta, S\Theta_3 Aq)$	= 56216 cal	= 3 . 18705 cal
$(Pb, \Theta, S\Theta_3 Aq)$	= 75550	= 4 . 18888
$(Fe, \Theta, S\Theta_3 Aq)$	= 93861	= 5 . 18772
$(Cd, \Theta, S\Theta_3 Aq)$	= 54282	= 3 . 18094
$(Zn, \Theta, S\Theta_3 Aq)$	= 108460	= 6 . 18077
$(Mg, \Theta, S\Theta_3 Aq)$	= 180920	= 10 . 18092

Man darf aber nach Thomsen hieraus nicht schliefsen, dafs jede chemische Wärmeentwicklung ein Multiplum der um 18000 cal herum liegenden Constanten sein wird. Es ist wahrscheinlich nothwendig, dafs die Körper vor und nach dem Processe sich in einem vergleichbaren Zustande befinden; aber welche Bedingungen erfüllt sein müssen, läfst sich kaum a priori bestimmen. Es ist aber auch möglich, dafs mehrere Constanten gleichzeitig einen Einflufs ausüben.

Bildung chemischer Verbindungen bei unzureichenden Verwandtschaften.

B. Rathke (1) führt einige Fälle der Bildung chemischer Verbindungen bei unzureichenden Verwandtschaften auf, bei welchen die Reaction sich nicht ohne Weiteres vollzieht, weil dabei Wärme gebunden werden würde, aber durch Verbindung von, als einmal vorhanden vorausgesetzten, Reactionsproducten mit hinzugebrachten Substanzen eine gröfsere Wärmemenge erzeugt wird, so dafs die Gesammtwärmentwicklung positiv wird. Ein solcher Fall sei in aller Strenge experimentell verfolgt

(1) Ann. Chem. Pharm. **161**, 171; Chem. Centr. 1872, 640.

Bildung chemischer Verbindungen bei unzureichenden Verwandtschaften.

worden von A. Naumann (1) durch den Nachweis, dafs die Umsetzung $J_2 + H_2S = S + 2\,HJ$, welche einem Wärmeverbrauche entspricht, bei Anwesenheit von Wasser so lange vor sich geht, als die Wärmemenge, welche durch Auflösung des erzeugten Jodwasserstoffs in Wasser frei wird, jene Wärmebindung überwiegt; aber aufhört, sobald mit zunehmender Concentration die Lösungswärme unter diesen Betrag herabsinkt, so dafs die Gesammtwärmewirkung eine negative werden würde. Rathke (2) hat bei der Einwirkung von schwefelsaurem Kali auf Chloralhydrat ein Doppelsalz erhalten von der Formel :



$$\left[\begin{matrix}CCl(SO_3K)_2 \\ COH\end{matrix} + HKSO_3\right] + 2\left[\begin{matrix}CHCl(SO_3K) \\ COH\end{matrix} + HKSO_3\right] + 7\,H_2O,$$

während die beiden Componenten desselben einzeln nicht auftreten. Zur Erklärung nimmt Derselbe an, dafs nur bei Entstehung des Doppelsalzes Wärme frei werde, bei Entstehung einer einzelnen Componente über den hierzu erforderlichen Bedarf hinaus aber Wärme gebunden werde, weshalb diese dann unterbleibe. Rathke erwähnt auch, dafs die Nitrile bekanntlich durch Wasser nur sehr schwer zersetzt werden unter Bildung von Ammoniak und der entsprechenden organischen Säure, leicht dagegen bei Anwesenheit einer starken Säure, welche das entstehende Ammoniak binde. Schliefslich erklärt Rathke die früher von Ihm (3) beobachtete erst im Augenblick der Krystallisation stattfindende Bildung des nicht in der Lösung enthaltenen trithionsauren Kali's aus einer gemischten Lösung von unterschwefligs. und saurem schwefligs. Kali durch die bei der Annahme der festen Gestalt frei werdende Wärme, welche den zur Erzeugung des gelösten Salzes nöthigen Wärmeverbrauch überwiege.

(1) Jahresber. f. 1869, 104. — (2) Vgl. diesen Bericht bei Chloralhydrat. — (3) Jahresber. f. 1865, 164.

ein Körper gebildet, dessen Oberfläche die gleiche Beschaffenheit besitzt, wie der untersuchte Eisenstab, und wird derselbe stets auf 39° erhalten, während die umgebende Luft die Temperatur 38° besitzt, so werden von 1 qmm Oberfläche in 1 Sec. 0·00266 obiger Wärmeeinheiten an die Umgebung abgegeben. Für einen berufsten Eisenstab war $K = 14{\cdot}79$, $H = 0{\cdot}00328$. Für Neusilber wurden durch Beobachtungen an einem gezogenen ausgeglühten Stab als Gesammtmittel gefunden $K = 8{\cdot}108$, $H = 0{\cdot}00304$ bei einer mittleren Stabtemperatur von 31·25°.

Wärmeleitung im Quarz.

A. M. Mayer (1) hat die von Meusel (2) beobachtete Farbenwandlung des carminrothen aber bei 70° tief chocolatbraunen Doppeljodids von Kupfer und Quecksilber benutzt zur Bestimmung der elliptischen Gestalt der Leitungsisotherme auf einem Hauptschnitt eines Quarzkrystalls. Er fand das Verhältnifs der grofsen Axe der Ellipse zur kleinen im Mittel zu 1·33, während Senarmont (3) 1·31 gefunden hatte.

Wärmeausstrahlung.

D. M'Farlane (4) hat Versuche angestellt zur Bestimmung der Fortleitung der Wärme von Oberflächen in absolutem Maafs. In nachfolgender Tabelle sind die auf 1 g Wasser bezogenen Wärmeeinheiten zusammengestellt, welche von 1 qcm einerseits der polirten und andererseits der geschwärzten Oberfläche einer Kupferkugel in jeder Secunde für einen Temperaturunterschied von 1° ausgesandt werden in feucht erhaltene Luft.

Temperaturunterschied	Ausgestrahlte Wärme Polirte Oberfläche	Ausgestrahlte Wärme Geschwärzte Oberfläche	Verhältnifs des Ausstrahlungsvermögens der polirten und der geschwärzten Oberfläche
5°	·000178	·000252	·707
10	·000186	·000266	·699
15	·000189	·000279	·692

(1) Sill. Am. J. [3] 4, 37. — (2) Jahresber. f. 1870, 351. — (3) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 102. — (4) Lond. R. Soc. Proc. 20, 90.

Wärmeausstrahlung.

Temperaturunterschied	Ausgestrahlte Wärme Polirte Oberfläche	Geschwärzte Oberfläche	Verhältnifs des Ausstrahlungsvermögens der polirten und der geschwärzten Oberfläche
20°	·000201	·000289	·695
25	·000207	·000298	·694
30	·000212	·000306	·693
35	·000217	·000313	·693
40	·000220	·000319	.693
45	·000223	·000323	·690
50	·000225	·000326	·690
55	·000226	·000328	·690
60	·000226	·000328	·690.

J. L. Soret (1) hat die Wärmeintensität der Sonnenstrahlung verglichen mit der Strahlung eines in der Oxyhydrogenlampe erhitzten Körpers. Die Sonnenstrahlung erzeugte eine Temperaturerhöhung eines Thermometers, welche öfter 14·5° überstieg; mit einer durch die Oxyhydrogenlampe erhitzten Scheibe von Magnesia oder Zirkon von gleichem scheinbaren Durchmesser wie die Sonne wurden Temperaturerhöhungen von 0·25° bis 0·44° erhalten. Soret zeigt, dafs diese Ergebnisse unverträglich sind mit der Annahme, die durch einen Körper ausgestrahlte Wärmemenge sei seiner Temperatur proportional, gemäfs dem Gesetz von Newton.

Diathermansie.

H. Knoblauch (2) hat den Durchgang der Wärmestrahlen durch geneigte diathermane Platten abhängig gefunden von der durch die Polarisation gegebenen Eigenthümlichkeit der Strahlen und von der die Absorption bestimmenden Beschaffenheit der durchstrahlten Substanz. Derselbe fafst die Ergebnisse Seiner Untersuchung in folgenden Sätzen zusammen: 1) Die für gleiche Winkelabstände der Plattenneigung berechneten Coëfficienten der Wärmeabnahme sind unter sonst gleichen Verhältnissen am

(1) N. Arch. ph. nat. **44**, 220; **45**, 252. — (2) Pogg. Ann. **146**, 321 bis 375.

Diathermansie. größten für den Parallelismus der Polarisations- und Brechungsebenen; geringer wenn diese unter 45° gegen einander gestellt sind; am kleinsten für die rechtwinklige Kreuzung dieser Ebenen, in welchem Falle zwischen den Einfallswinkeln 0° und 55° sogar Coëfficienten der Wärmezunahme an Stelle derjenigen der Abnahme treten. Unter sich aber stehen diese Werthe, in mannigfacher Beziehung verglichen, einander am nächsten innerhalb der ersten Polarisationsbedingung; weiter von einander innerhalb der zweiten; am fernsten unter der dritten. Insbesondere ist bei Incidenzen unter 55° der Unterschied der betreffenden Abnahme- beziehungsweise Zunahme-Coëfficienten, welch letztere jedoch im Experiment nie zu vollem Ausdruck kommen, bei einer Platte geringer als bei mehreren; über 55° innerhalb des ersten Polarisationsverhältnisses bei einer Platte gröfser, innerhalb der letzten Polarisation geringer als bei vermehrter Plattenzahl. 2) Die den Einfallswinkeln über 55° zugehörigen Coëfficienten, welche nicht jenem Wechsel (als Abnahme- oder Zunahme-Coëfficienten) unterworfen sind, sondern stets eine Verminderung der Wärme anzeigen, übertreffen, wenn sie dem Parallelismus von Polarisations- und Brechungsebene angehören, diejenigen des mittleren Polarisationszustandes (Winkel der bezeichneten Ebenen 45°) mehr für niedrige Winkel als für höhere bei gleicher Plattenzahl und mehr für eine als für mehr Platten bei gleicher Winkelhöhe. Dasselbe gilt von dem Ueberwiegen der Coëfficienten dieses mittleren Polarisationszustandes über diejenigen des anderen Extrems, der rechtwinkligen Kreuzung von Polarisations- und Brechungsebene. Damit hängt es zusammen, dafs ihre Werthe bei wachsendem Einfallswinkel und zunehmender Plattenzahl schliefslich immer ähnlicher werden. 3) Die Coëfficienten der Abnahme sind unter gleichen Polarisationsverhältnissen bei gleichem Winkel und gleicher Plattenzahl desto gröfser, die der Zunahme desto kleiner, je weniger diatherman die durchstrahlte Substanz ist. Auch der Grad der Wärme-

abnahme bei fortgesetzter Neigung einer constanten Plattenzahl und bei Vermehrung der Platten unter constantem Winkel ist bei weniger diathermanen Körpern beträchtlicher, der Grad der Wärmezunahme geringer als bei den diathermaneren.

P. Desains (1) hat in Anknüpfung an Seine (2) früheren Mittheilungen die Reflexion von polarisirten Wärmestrahlen an der Oberfläche polirter Körper untersucht, welche in naher Beziehung steht zu den Erscheinungen der anomalen Dispersion. Bei Polarisirung der Strahlen parallel zur Einfallsebene ergab sich im Allgemeinen für die dem äufsersten Roth nahezu entsprechenden Strahlen ein sehr beträchtlicher Werth des Brechungscoëfficienten. Derselbe schien zu sein für Platin = 8, für Spiegelmetall = 8·7, für Silber = 20 und endlich = 26 für Strahlen, welche von Rufs bei 300° ausgesandt und von Spiegelmetall reflectirt wurden. Reflexion der Wärme.

S. Lamansky (3) hat Untersuchungen angestellt über das Wärmespectrum des Sonnen- und Kalklichts. Er findet den Grund der sich so oft widersprechenden Resultate bezüglich der Absorption der dunklen und leuchtenden Wärme durch Gase, Flüssigkeiten und feste Körper in dem Uebelstande, dafs bei den betreffenden Versuchen nur solche Wärmequellen benutzt werden, in welchen die dunklen Wärmestrahlen von den leuchtenden nicht getrennt waren. Als einziges richtiges Verfahren für diese Trennung stellt Er die Zerlegung des Lichts mittels Prisma hin, indem nur die Untersuchung der Wärmewirkung der einzelnen homogenen Strahlen sichere Ergebnisse verspreche. Nach der näher beschriebenen Untersuchung des Wärmespectrums der Sonne sowohl mit Flintglas- und Schwefelkohlenstoffprismen als auch mit Steinsalzapparaten ist die Wärme Wärmespectrum des Sonnen- und Kalklichts.

(1) Compt. rend. **74**, 1102, 1185; Phil. Mag. [4] **43**, 544; **44**, 77. — (2) Jahresber. f. 1868, 80. — (3) Pogg. Ann. **146**, 200 bis 232; N. Arch. ph. nat. [2] **44**, 58; Phil. Mag. [4] **43**, 282.

Wärmespectrum des Sonnen- und Kalklichts.

im Sonnenspectrum discontinuirlich vertheilt, die ultrarothen Strahlen werden nämlich an mehreren Stellen durch Lücken oder Streifen unterbrochen. Diesen schon früher von J. Herschel (1) festgestellten Mangel an Discontinuität veranschaulicht Lamansky durch eine Wärmecurve für das Flintglasspectrum der Sonne. Die genannten Absorptionsstreifen rühren entschieden nicht von der Absorption des Glases her, da solche im Wärmespectrum des Kalklichts nicht vorgefunden wurden und sich auch bei Anwendung von Steinsalzapparaten ergaben. Die Lage des Maximums der Wärmewirkung im Flintglasspectrum des Kalklichts ist viel weiter von der Linie D entfernt als im Sonnenspectrum, d. h. bei den schwächeren Wärmequellen erreicht die Intensität der Wärmewirkung ihr Maximum bei den Strahlen von gröfserer Wellenlänge als bei den stärkeren Wärmequellen. Die ultrarothen Strahlen erleiden bei ihrem Durchgange durch durchsichtige Körper einen desto gröfseren Verlust je geringer ihre Brechbarkeit ist.

Singende Flamme.

W. E. Geyer (2) beschreibt Vorrichtungen zur Erzeugung empfindlicher singender Flammen.

Elektrischchemische Untersuchungen. Natur der Elektricität.

E. Edlund (3) hat in einer grofsen Abhandlung über die *Natur der Elektricität* versucht, alle elektrische Erscheinungen durch die Existenz eines einzigen feinen elastischen, allerwärts verbreiteten Fluidums zu erklären, dessen Identität mit dem Lichtäther Ihm sehr wahrscheinlich ist. Voraussetzungen sind : Abstofsung der Aethertheilchen unter sich nach dem Gravitationsgesetz; absolut leichte

(1) Phil. Trans. 1840, 52 bis 59. — (2) Sill. Am. J. [3] **3**, 340. — (3) N. Arch. ph. nat. [2] **48**, 209, 297; Phil. Mag. [4] **44**, 81, 174; Pogg. Ann. Ergbd. **6**, 95, 241.

Beweglichkeit in den guten, beschränkte in den schlechten Leitern. Der Ueberschufs eines Körpers an Aether über den natürlichen Gehalt hinaus bedingt den positiven, ein Mangel den negativ elektrischen Zustand. — Die meisten elektrischen Erscheinungen finden in dieser interessanten, theoretisch-physikalischen Arbeit ihre ungezwungene Erklärung. Die Anwendung auf die Elektrochemie ist nur leicht skizzirt (1) und dürfte in der Durchführung wohl auf erhebliche Schwierigkeiten stofsen.

Th. Sidot (2) hat gefunden, dafs gewisse Metalle mit Schwefelkohlenstoff in einem Glasgefäfs geschüttelt elektrische Funken geben. Silber zeigt die Erscheinung am stärksten, dann Aluminium, dann Eisen. Platin, Kupfer, Zink u. a. Metalle scheinen sich nicht zu elektrisiren. Das Glas wird hierbei positiv elektrisch. Die Funken gehen auch bei Ausschlufs aller Luftblasen in der Flüssigkeit über. Bei starkem andauerndem Schütteln kann der ganze Glasballon leuchtend werden. Reibungselektricität.

Ueber die *Elektricität in der Flamme des Bunsen'schen Brenners* hat J. Trowbridge (3) Versuche angestellt, welche sich direct an die auf Spiritusflammen bezüglichen von H. Buff (4) anschliefsen. Er fand, 1) dafs die Bunsen'sche Flamme negativ ist, während auf dem Brenner selbst, wenn er ein guter Leiter ist, positive Elektricität sich ansammelt. Besteht derselbe aus einem Nichtleiter, so konnte auf ihm keine Ladung nachgewiesen werden. 2) Die den äufseren Flammenmantel umgebende Luft ist leicht mit positiver Elektricität geladen; das theilweise verbrannte Gas im inneren Kegel ist neutral. 3) Die Gegenwart von Flammen strebt die Natur der umgebenden atmosphärischen Electricität zu ändern, indem sie die positive Spannung in eine schwach negative verwandelt.

(1) Pogg. Ann. Ergbd. 6, 259. — (2) Compt. rend. 74, 179; Chem. Centr. 1872, 129; Dingl. pol. J. 204, 336. — (3) Sill. Am. J. [3] 4, 4. — (4) Jahresber. f. 1851, 270.

Elektricitätsleitung.

E. Warburg (1) hat gefunden, dafs Versuche über den *Elektricitätsverlust geladener Körper in Gasen* durch den Einflufs des stützenden Isolators sehr erheblich modificirt werden. Nach Elimination dieses Einflusses fand sich, dafs die Zerstreuung der Electricität in Gasen nach dem Coulomb'schen Gesetze stattfindet, d. h. bei zunehmender Zeit das Verhältnifs der Ladung zur Anfangsladung in geometrischer Progression abnimmt. In trockener Kohlensäure und in atmosphärischer Luft ist die Zerstreuung nahezu gleich, in Wasserstoff ungefähr halb so grofs, wie in jenen beiden Gasen. Bei Druckverminderung nimmt sie bedeutend ab und ist bei 70 mm Druck in Luft höchstens $^1/_8$ so grofs, wie bei 760 mm. Feuchte Luft zerstreut die Electricität nicht merklich stärker als trockene. Nicht nur diefs Resultat, sondern auch die absoluten Werthe der Zerstreuungscoëfficienten differiren bedeutend von den bisherigen, auf Coulomb's Autorität gestützten, aber ohne Rücksicht auf den Einflufs der isolirenden Stützen erhaltenen Resultaten.

E. Villari (2) hat den Widerstand untersucht, den die mehr oder weniger comprimirten Gase dem Durchgang des elektrischen Funkens entgegensetzen. Er fand, dafs der Widerstand der untersuchten Gase in folgender Reihe wächst : Wasserstoff, Stickstoff, Luft, Sauerstoff, Kohlensäure; während Faraday für Stickstoff und Luft einen gröfseren Widerstand als für Sauerstoff gefunden hatte.

G. Wiedemann und R. Rühlmann (3) haben gefunden, dafs der *Durchgang der Elektricität durch verdünnte Gase* stets *nur* in discontinuirlichen Entladungen stattfindet. Bei gleicher Zufuhr der Elektricität zu den

(1) Pogg. Ann. **145**, 578. — (2) N. Arch. ph. nat. [2] **44**, 85; aus Rendiconti del R. Istituto Lombardo [2] **3**, fasc. 14 u. 15. — (3) Pogg. Ann. **145**, 235, 364; N. Arch. ph. nat. [2] **44**, 281. Bemerkung von A. de la Rive hierzu N. Arch. ph. nat. [2] **44**, 305. Dieser Physiker hat früher (Jahresber. f. 1863, 114; f. 1866, 82) über denselben Gegenstand gearbeitet.

Elektroden nehmen die Zeitintervalle der einzelnen Entladungen, also die zur Erzeugung einer Entladung erforderlichen Elektricitätsmengen mit steigendem Druck zu; von den niedersten Drucken an erst schnell, dann langsamer, schliefslich nahezu proportional. Unter Drucken von 30 bis 80 mm folgen sich die Entladungen am raschsten in Wasserstoff, dann in Sauerstoff, Kohlensäure, atmosphärischer Luft, Stickstoff. Bei ganz niederen Drucken verändert sich die Reihenfolge der vier letzteren Gase, weil der Einflufs der Druckverminderung nicht gleich bei allen ist. Schweflige Säure verhält sich fast wie Luft.

P. Volpicelli (1) hat ältere von Peltier angestellte und von de la Rive (2) wiederholte Versuche über die *Erzeugung elektrischer Ströme durch Biegung von Metalldrähten* wieder aufgenommen. In jedem beliebig geformten und gekrümmten Metalldraht entsteht beim Biegen ein schwacher Strom, der sich beim Zurückbiegen (resp. Strecken) umkehrt, und weder ein thermo-elektrischer noch ein durch den Erdmagnetismus inducirter ist. Kupfer, das einzige Metall, an dem diese Eigenschaft von jenen älteren Beobachtern gefunden worden war, giebt die stärksten Ströme. Bei genauen elektrischen Messungen hat man sich deshalb während der Versuchsdauer vor Biegungen in den Leitungsdrähten zu hüten, namentlich auch den Gebrauch eines aufwickelnden Rheostaten zu vermeiden. Besteht das gebogene Stück aus verschiedenen Metallen, so ist der Strom schwächer als in einem gleich langen Stück eines einzigen Metalls; die Stromrichtung bleibt dieselbe, wenn man das Stück mit verwechselten Enden in die Schliefsung einfügt. Strom-erregung.

Ueber die Erzeugung der galvanischen Elektricität in der elektrischen Kette und das Verhalten derselben zum chemischen Procefs hat H. Rheineck (3) eine Darlegung Galvanismus.

(1) Compt. rend. 74, 44; Instit. 1872, 11. — (2) De la Rive, Traité d'électricité 2, 578, Paris 1856. — (3) Dingl. pol. J. 203, 41.

Galvanismus. gegeben, um Abhülfe für den Uebelstand zu schaffen, dafs, „wenn man in der Absicht, für die Zwecke der Galvanoplastik Versuche anzustellen, die wissenschaftlichen Schriften und Lehrbücher der Physik und Chemie zu Rathe zieht, noch immer die gehörige Klarheit über den theoretischen Theil des Gegenstandes vermifst.“ Das Schlufsresultat des Aufsatzes, dessen Fortsetzung in Aussicht gestellt wird, lautet : „Der elektrische Strom ist die frei oder verwendbar gewordene chemisch latente Wärme eines sich lösenden oder zerfallenden Metalles und es ist eine höchst merkwürdige Eigenschaft der Metalle und einiger andern Körper, dieselbe als strömende Elektricität an ihren Bestimmungsort zu leiten. Das Metall ist der Weg für das Unwägbare, das Wasser der für das Wägbare in der elektrischen Kette.“ Hierin einen Ersatz für die vermifste Klarheit der Lehrbücher zu finden, müssen wir den Lesern überlassen.

J. Trowbridge (1) macht auf feine *elektromotorische Wirkungen zwischen Flüssigkeiten die durch Membranen getrennt sind* aufmerksam. Er fand, dafs solche die Beobachtung des Muskelstroms im Apparat von du Bois-Reymond (2) stören können, indem durch die membranöse Scheide des Muskels dessen innere Flüssigkeit mit der Salzlösung des Apparats elektromotorische Erregung geben kann. Er wies solche bei Einschaltung von Glasröhren nach, die mit verschiedenen Salzlösungen, gesäuertem Wasser oder Blut gefüllt und mit in Eiweifs aufgeweichter Schweinsblase beiderseits verschlossen waren. — Die elektromotorische Kraft zwischen arteriellem und venösem Blut wird auf $^1/_{31}$ von der des Daniell'schen Elements angegeben.

J. M. Gaugain (3) hat das elektromotorische Verhalten von gegossenen Platinplatten in destillirtem Wasser untersucht. Als normale Elektrode diente immer eine solche

(1) Sill. Am. J. [3] **3**, 342. — (2) Untersuchungen über thierische Elektricität, Berlin 1849; erwähnt im Jahresber. f. 1849, 218. — (3) Compt. rend. **74**, 610, 1332.

mit Schmirgelpapier polirte und 48 Stunden in destillirtem Wasser aufbewahrte Platte. Die andere Platte war entweder mit Fliefspapier oder mit Leinwand, trocken oder feucht abgerieben und entweder gleich oder nach längerem Verweilen in feuchter oder künstlich getrockneter Luft in das destillirte Wasser als zweite Elektrode eingetaucht. Die beobachteten Resultate lassen sich unter einheitlichem theoretischem Gesichtspunkt folgendermafsen zusammenfassen: 1) Eine trockene Platinplatte, in destillirtes Wasser getaucht, ist negativ gegen eine zweite schon mit Wasser benetzte; 2) eine trockene, durch Reibung mit einem weichen Körper an der Oberfläche veränderte (oberflächlich gehärtete) ist negativ gegen eine andere trockene aber ausgeglühte (den Dienst des Ausglühens leistet meist schon eine Temperaturerhöhung auf 200° im Luftbad); der zweite Satz kann als eine Folge des ersten betrachtet werden, wenn man annimmt, dafs eine gehärtete Platte sich schwerer benetzt als eine wiedererhitzte, was alle Versuche bestätigen. — Diese einfache Theorie macht frühere, weniger evidente Erklärungsversuche von Becquerel (1) und Gaugain selbst (2) überflüssig. Galvanismus.

E. Bourgoin (3) hat zur Bekräftigung der von ihm vertretenen Theorie (4) an mehreren Beispielen nachzuweisen versucht, dafs *Wasser kein Elektrolyt* sei. Das Zersetzungsgefäfs sei durch eine Scheidewand getheilt, die dem Strom durch eine feine Oeffnung den Durchgang gestattet, aber die Mischung der Flüssigkeit hindert. Wendet man mit Schwefelsäure gesäuertes Wasser an und fängt den entwickelten Wasserstoff auf, dessen Gewicht = p sei, während andererseits die Säuremenge α bestimmt wird, welche die negative Abtheilung verloren, die positive gewonnen hat, so findet sich, dafs die Differenz 2α einer Elektrolyse.

(1) Jahresber. f. 1870, 147. — (2) Jahresber. f. 1870, 150. — (3) Bull. soc. chim. [2] 17, 244. — (4) Jahresber. f. 1870, 154.

Elektrolyse. Wasserstoffmenge $1/_8p$ entspricht, sodafs also nicht die Gruppe SO_3HO, sondern $(SO_3HO + H_2O_2)$ elektrolysirt worden sein mufs. Diefs gestattet zunächst zwei mögliche Annahmen: entweder werden beide Summanden, Säure und Wasser für sich zersetzt, oder der Körper $SO_3, 3HO$ wird zersetzt. Das Resultat wird jedesmal die Entwicklung von 3H sein. Die Richtigkeit der zweiten Annahme wird durch mehrere Beispiele zu beweisen gesucht. Zunächst werden bei Mischungen von 1 Aeq. Schwefelsäure mit 3 bis 125 Aeq. Wasser immer nur 3 H abgeschieden, was mindestens unwahrscheinlich wäre, wenn das Wasser zersetzt würde. Auch ist die Verbindung $SO_3, 3HO$ keine ganz hypothetische, insofern man schon durch die Thatsache darauf geführt worden ist, dafs bei der Mischung von SO_3HO mit H_2O_2 ein Maximum der Contraction eintritt. Ferner wird bei Anwendung von Salpetersäure die Gruppe $NO_5, 2H_2O_2$ in $(NO_6 + 2O_2) + 2H_2$ zersetzt, und man hält die Existenz jener Gruppe für wahrscheinlich. Wichtiger aber ist die Entdeckung eines krystallisirenden Körpers, der sich in wässeriger Lösung allein elektrolysirt. Die Oxalsäure zersetzt sich nach der Formel



$$C_4H_2O_8,\ 2H_2O_2 = (C_4O_8 + 2O_2) + \ldots 3H_2.$$

Da sich am positiven Pol nur Kohlensäure entwickelt, so schliefst man, dafs der Sauerstoff eine entsprechende Säuremenge zerstört, nach der Gleichung:



$$2C_4H_2O_8,\ 2H_2O_2 + 2O_2 = 4C_2O_4 + 4H_2O_2.$$

Die Analyse weist den entsprechend gröfseren Säureverlust (3 : 1) am positiven Pol richtig nach. Die Ameisensäure giebt eine neue Bestätigung; ihre Elektrolyse ergiebt:



$$C_2H_2O_4 = (C_2HO_3 + O) + \ldots H$$

und der am positiven Pol abgeschiedene Sauerstoff bewirkt die Bildung:



$$2(C_2HO_3 + O) = C_2O_4 + C_2H_2O_4.$$

Der Säureverlust am positiven Pol mufs also = 0 sein, was die Erfahrung bestätigt. Es ist also kein Wasser

zersetzt worden. — Die Elektrolysen von Alkalien und Salzen haben zu denselben Folgerungen geführt. Elektrolyse.

Nach F. Raoult (1) kann schwefels. Cadmiumoxyd durch ein Kupfer-Cadmiumelement reducirt werden, indem man in die sehr schwach saure Lösung des Salzes eine Kupfer- und eine Cadmium-Platte vollständig eintaucht und über die Lösung dann eine Oelschicht bringt. Wenn die 2 Platten sich nicht berühren, so bleibt das Kupfer ganz unbeeinflufst, während das Cadmium schwach angegriffen wird unter Wasserstoffentwicklung. Wenn aber durch eine Bewegung des Gefäfses die beiden Platten zur Berührung gebracht werden, so schlägt sich Cadmium auf der Kupferplatte nieder, bleicht sie und giebt ihr binnen Tagesfrist das Ansehen einer Cadmiumplatte.

J. H. Gladstone und A. Tribe (2) haben die früher von Buff gemachte Beobachtung, dafs in einer aus Zink, Platin und destillirtem Wasser zusammengesetzten Kette das *Wasser bei gewöhnlicher Temperatur* in sehr geringer Menge *zersetzt* werden kann, in geeigneter Weise verfolgt. Sie tauchten Zinkfolie in etwas verdünnte Kupfervitriollösung bis sich die Oberfläche mit schwammigem Kupfer gut bedeckt hatte. Ein $2^1/_2$ m langer Streifen dieser 5 cm breiten Folie wurde dann mit Musselin belegt, aufgerollt und in eine Flasche mit destillirtem von Luft befreitem Wasser eingesenkt. Das Gas, dessen Entwicklung sofort begann, wurde alle 24 oder 48 Stunden aufgefangen und gemessen. Es war reiner Wasserstoff. Seine Menge war am ersten Tage 117 cbcm, am zweiten 94, am 8. 40 und vom 44. bis zum 84. Tage fast constant 10 bis 11 cbcm innerhalb 24 Stunden. Die anfängliche rasche Verminderung rührt offenbar von der Bedeckung durch Zinkoxyd her. — Bei Bedeckung der Zinkfolie mit Platinmoor war,

(1) Compt. rend. **75**, 1103. — (2) Lond. R. Soc. Proc. **20**, 218; Phil. Mag. [4] **44**, 73; Chem. News **25**, 145; N. Arch. ph. nat. [2] **45**, 413.

Elektrolyse. entsprechend der gröfseren Spannungsdifferenz zwischen Zink und Platin, die Entwicklung anfangs energischer und nahm rascher ab. Erwärmung auf 100° befördert die Gasentwicklung zu jeder Zeit des Versuchs sehr bedeutend. Eisen und Blei zersetzen das Wasser unter denselben Umständen ebenso und die Wirkung des Magnesiums wird durch Verbindung mit Kupfer stark vermehrt. Die Zersetzung wird durch die sehr kurzen Wege ermöglicht, welche die Elektricität von Metall zu Metall in der Flüssigkeit zurückzulegen hat.

In folgender Weise hat Becquerel (der Vater) (1) *auf elektrochemischem Wege krystallisirte Amalgame* und andere Verbindungen hergestellt. In ein am unteren Ende zugeschmolzenes Rohr wurde Quecksilberchlorür gebracht, dann ein Kupferstreifen hineingestellt und destillirtes Wasser zugefüllt; das Ganze wurde in ein sorgfältig verschlossenes Probirgläschen gestellt. Nach kurzer Zeit lagerte sich Quecksilber auf dem mit dem Chlorür in Berührung befindlichen Theil des Kupfers ab; dieses wurde rasch amalgamirt, dann setzte sich das Quecksilber auf dem Streifen in Tröpfchen ab, welche sich nach und nach in kleine silberweifs glänzende Kupferamalgamkryställchen verwandelten. Aufserdem bildeten sich sehr langsam auf dem Streifen glänzende Kryställchen von Kupferchlorür und Kupferoxydul. Nach dreifsigjährigem Aufbewahren dieses Rohrs zeigten die Amalgamkrystalle die gröfste Aehnlichkeit mit dem natürlich vorkommenden Silberamalgam. Nach Becquerel ist der Vorgang der, dafs das Quecksilberchlorür sich in sehr geringer Menge im Wasser löst und daraus Quecksilber auf den benachbarten Stellen des Kupfers abgelagert wird. Das Quecksilberbedeckte Ende des Streifens bildet alsdann mit dem reinen Kupferende ein Volta'sches Element, dessen Strom die Zersetzung des Wassers

(1) Compt. rend. 75, 1729.

und des gelösten Quecksilberchlorürs bewirkt. Der frei Elektrolyse. werdende Sauerstoff oxydirt die freie Kupferfläche zu Kupferoxydul, das im regelmäfsigen System krystallisirt. Am negativen Pol entsteht Chlorwasserstoffsäure, welche ebenfalls das Kupfer angreift und die Bildung regulärer Krystalle von Kupferchlorür veranlafst. Sobald alles Quecksilberchlorür zersetzt ist hören die elektrochemischen Wirkungen auf. Das Bleiamalgam wird auf demselben Wege in Würfeln mit abgestumpften Ecken erhalten. Gleichzeitig entstehen andere Bleiverbindungen. — Bei der Bildung des Zinnamalgams krystallisirte das metallische Zinn in geraden rechtwinkligen Prismen mit modificirten Kanten aus, während sich am Boden des Rohrs das Amalgam bildete. — Erwärmung begünstigt diese Processe. Wenn ein nach Atomverhältnissen zusammengesetztes Gemisch von Quecksilberchlorür und Chlorsilber mit Wasser und einem theilweise amalgamirten Kupferstreifen in ein Rohr gebracht und 10 Tage lang einer constanten Temperatur von 60° ausgesetzt war, so zeigte das Amalgam die Zusammensetzung des natürlich vorkommenden Silberamalgams. Der obere Theil des Kupferstreifens war mit hübschen Kupferchlorür- und Kupferoxydulkrystallen bedeckt. Kupferamalgam kann in derselben Zeit in kleinen Kryställchen erhalten werden. Wird das Wasser durch eine Salzlösung ersetzt, so treten verwickeltere Erscheinungen auf, welche aber leicht nach den Gesetzen der langsamen elektrochemischen Wirkungen erklärbar sind. Wird z. B. zu einem Silberstreifen und Quecksilberchlorür eine concentrirte Lösung von salpeters. Kupferoxyd zugesetzt, so bilden sich bei 60° auf dem Silber eine Menge hübscher Kryställchen verschiedener Verbindungen in untrennbarer Durchwachsung, die bei künstlicher Beleuchtung unter dem Mikroskop die Formen von Silbernitrat, Quecksilberchlorür und Kupferchlorid (ähnlich dem Chlorkupfer von Peru), sowie von basischem Kupfernitrat erkennen liefsen. Bei Anwendung von Quecksilberjodid mit Chlormagnesiumlösung und einem Kupfer-

streifen bilden sich massenhafte Krystalle verschiedener Verbindungen, namentlich von Quecksilberjodid und Kupferjodid.

Elektrocapillarität. Auch auf elektrocapillarem Wege können diese Amalgame erhalten werden. Im gesprungenen Glasrohrapparat wird bei Füllung des Rohrs mit einer Lösung von Silbernitrat und Quecksilbernitrat nach Atomverhältnissen bei 60° in wenigen Tagen auf der inneren Wand des Rohrs ein dendritisch-krystallinischer matt weifslicher Niederschlag erhalten, der dem Silberamalgam ähnlich ist, aber aus 1 Aeq. Quecksilber auf 1 Aeq. Silber besteht.

Becquerel (der Vater) (1) hat im directen Anschlufs an Seine ersten Untersuchungen über Elektrocapillarität (2) durch einen Versuch von Neuem überzeugend nachgewiesen, dafs der Spalt des Elektrocapillarapparats (3) sich wie ein metallischer Leiter verhält. Füllt man das innere Rohr des Apparats mit salpeters. Kupferoxyd, das äufsere mit concentrirter Lösung von Bleioxyd in Aetzkali, welche Combination Becquerel auch schon früher untersucht hat (4), so findet keine Reduction des Kupfers statt, leitet man aber den Strom eines Bunsen'schen oder zweier Daniell'schen Elemente durch, indem man die in einer Kupferplatte bestehende positive Elektrode in die Kupferlösung, die negative Platinelektrode in die Bleikalilösung einsenkt, so setzt sich nach einiger Zeit metallisches Kupfer an der mit der Kupferlösung in Berührung stehenden Spaltwand ab, an der gegenüberliegenden Wand Bleihyperoxyd. Die Salpetersäure hat sich also mit dem Kali verbunden und der freiwerdende Sauerstoff hat das Bleioxyd höher oxydirt. Der Vorgang ist derselbe, als ob die beiden Flüssigkeiten durch einen Platindraht verbunden worden wären. Es entwickeln sich sogar schon vor der Ablagerung

(1) Compt. rend. **74**, 1310; Chem. News **25**, 291. — (2) Jahresber. f. 1867, 111; f. 1868, 82. — (3) Dessen Beschreibung, Jahresber. f. 1867, 111 u. 112. — (4) Jahresber. f. 1870, 149.

auf beiden Seiten des Spaltes Wasserstoff und Sauerstoff, von Wasserzersetzung herrührend, welche zunimmt, wenn die Kupferablagerung wächst und einen Zwischenleiter bildet. Sowie der Spalt verhalten sich überhaupt alle mit leitender Flüssigkeit überzogenen Oberflächen, die eine dünne Schicht capillar festhalten. Füllt man z. B. beide Röhren des Apparats mit angesäuertem ($^1/_{10}$ Schwefelsäure), von Luftblasen befreitem Wasser und läfst in beide Abtheilungen 2 Platinpolplatten einer Kette wenige Millimeter tief eintauchen, so entwickeln sich auf der der positiven Platte zugewandten Oberfläche der gesprungenen Glasröhre Wasserstoff-, auf der anderen Sauerstoffbläschen. Bei den anderen Modificationen des Elektrocapillarapparats beobachtet man dieselben Erscheinungen, nur etwas langsamer. — Man kann die Wirkung des Elektrocapillarelements bedeutend erhöhen, wenn man die beiden durch den Spalt getrennten Flüssigkeiten noch durch ein heberförmiges nicht capillares Rohr, worin ein Asbest-Docht eingelegt ist, verbindet. Die von beiden Seiten capillar aufsteigenden Flüssigkeiten kommen darin in gröfserer Menge zur Berührung und wirken chemisch aufeinander, wobei die Metalllösung positive, die alkalische Lösung negative Elektricität frei macht, und der Stromumgang durch den Glassprung hindurch geschlossen wird. Der Elektrocapillarstrom hat an seiner Erzeugungsstelle die entgegengesetzte Richtung wie der elektrochemische an der seinigen. Beide Ströme addiren sich deshalb in jedem Punkte der flüssigen Leiter. Zum Schlusse Seiner Mittheilung kommt Becquerel auf den Umwandlungsprocefs des arteriellen Blutes in venöses in den Capillargefäfsen zurück (1). Aus der Aehnlichkeit der elektrischen und chemischen Producte beim Contacte des arteriellen und des venösen Blutes mit denen im Elektrocapillarapparat glaubt Er sich zum Schlusse berech-

Elektrocapillarität.

(1) Jahresber. f. 1869, 155.

tigt, dafs die Ursache in beiden Fällen dieselbe sei und dafs das Capillargefäfssystem aus constanten Elektrocapillarelementen bestehe. Die zur Beständigkeit der Hämatose nothwendige Constanz des Stroms rührt daher, dafs derselbe beständig den arteriellen Blutkörperchen den mitgeführten Sauerstoff abnimmt, um ihn auf die inneren Wände der Capillarvenen zu führen, welche positiv sind, wo er die kohlenstoffhaltigen und andere durch Infiltration eingedrungene Körper oxydirt. — Der oben mitgetheilte Versuch, wobei durch einen galvanischen Strom die Kupferreduction im Capillarspalt in einem Falle bewirkt wurde, wo sie ohne Hinzufügung dieses Elements nicht stattgefunden haben würde, wirft auch einiges Licht auf die therapeutische Wirkung eines constanten Stroms auf einen Muskel.

Thermoelektricität. A. v. Obermayer (1) hat gefunden, dafs das *thermoelektrische Verhalten einiger Metalle beim Schmelzen und Erstarren* keine bedeutende Aenderung erfährt. Das zu prüfende Metall wurde in einem Trichter geschmolzen, durch dessen Rohr ein Draht von demselben Metall abwärts zur zweiten auf 0° gehaltenen Löthstelle ging. In die schmelzende Masse tauchte ein Eisendraht (einmal ein Kupferdraht) ein. Ist Zinn, Blei oder die Legirung $PbSn_3$ das schmelzende, Eisen das eintauchende Metall, so ändert sich die elektromotorische Kraft weder während dem Schmelzen, noch während dem Erstarren. Zink zeigt in Combination mit Eisen und Kupfer nahezu constante elektromotorische Kraft; das Erstarren des Zinks scheint bei einer niedrigeren Temperatur vor sich zu gehen als das Schmelzen. Fast constant ist auch das Wismuth-Eisen-Element. Kleine Aenderungen scheinen von dem eigenthümlich unregelmäfsigen Schmelzungsvorgang beim Wismuth herzurühren.

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **66**, 63.

Galvanische Ketten.

In einer längeren *Untersuchung über galvanische Batterien* findet P. Casamajor (1) für langen unausgesetzten Gebrauch bei mäfsiger Stromstärke das Meidinger'sche Element bei je nach Bedürfnifs veränderten relativen Dimensionen als das geeignetste und beschreibt bei dieser Gelegenheit zwei hier noch nicht erwähnte Elemente : Das Calland'sche stimmt fast vollkommen mit dem von W. Thomson (2) beschriebenen überein. Das Minotti'sche (3) besteht in einer den Boden eines Glasgefäfses einnehmenden Kupferplatte, die mit einer Schicht Kupfervitriol und dann mit einer Schicht Sand bedeckt wird, worauf die Zinkplatte liegt. Die Wirkung beginnt, sobald eine Salzlösung in das Gefäfs gegossen wird. Trennt man das Zink vom Sand durch einen Zwischenraum und leitet man ein Unterhaltungsrohr durch die Sandschicht, um Kupfervitriol nachfüllen zu können, so erhält man ein vortreffliches Element, weil durch den Sand das Fortschreiten der Diffusion der Kupferlösung nach oben verhindert wird, welches bei allen diesen Elementen der Hauptgrund allmählicher Stromabnahme ist. Der Autor giebt noch mehrere Mittel zu dessen Verhütung an. — In der Fortsetzung dieser Untersuchungen (4) sucht Derselbe zuvörderst nachzuweisen, dafs in der Becquerel'schen Sauerstoffbatterie, wobei Salpetersäure und Aetzkali durch eine Salzlösung (schwefels. Natron) von einander getrennt den Strom erzeugen, dieser zu mindestens $^3/_4$ der oxydirenden Wirkung der Salpetersäure auf den sich bildenden Wasserstoff zuzuschreiben sei. Die Stromstärke steigert sich, wenn man dem Aetzkali einen Sauerstoffabsorbenten zusetzt, z. B. schwefligsaures Natron. Man kann deshalb die so sehr gesteigerte Wirkung bei Anwendung von Zink in verdünnter Schwefelsäure an Stelle des Aetzkali's grofsentheils der starken Sauerstoff-

(1) Am. Chemist 2, 241. — (2) Jahresber. f. 1871, 129. — (3) Entnommen aus Van Nostrand's Magazine, Oct. 1871, 432. — (4) Am. Chemist 2, 468; 3, 4.

Galvanische Ketten.

absorption des Zinks zuschreiben. — Es wird alsdann der relative Werth der verschiedenen Wasserstoffabsorbenten untersucht. Unter ihnen ist Salpetersäure der mächtigste und billigste, dessen allgemeinster Anwendung nur die lästige Entwicklung der Untersalpetersäuredämpfe im Wege steht. Brom ist unter gewissen Vorsichtsmafsregeln sehr empfehlenswerth. Auch bei saurem chroms. Kali erhält man nach einigen Stunden Säuredämpfe. Die Verwendung von Braunstein wie bei Leclanché wäre zweckmäfsig, wenn nicht das entweichende Ammoniak die Messingtheile der Apparate angriffe. Der Hauptnachtheil des Kupfervitriols besteht in der Ablagerung metallischen Kupfers auf dem Zink. Die von Highton (1) empfohlene Oxydation durch Luft erfüllt ihren Zweck nur einige Minuten lang und setzt dann aus. Nach einer kurzen Besprechung der Elemente, worin der Wasserstoff nicht absorbirt wird, kommt Casamajor zur Untersuchung der Batterieen mit einer einzigen aus verdünnter Schwefelsäure und einem oxydirenden Körper zusammengesetzten Flüssigkeit, zu denen die neue Bunsen'sche, von Roscoe bekannt gemachte (2) gehört. Bei grofser elektromotorischer Kraft haben sie alle den Fehler eines grofsen Zinkverbrauchs, wie der Autor auf der alten elektrolytischen Theorie fufsend meint, ohne Vortheil für den Strom, weil das Zink direct angegriffen werde. Als oxydirende Zusätze empfiehlt Er vor allem Salpetersäure mit etwas saurem chroms. Kali, um die Dämpfe niederzuhalten; ferner salpeters. Natron. Bei den Versuchen, deren Resultat nachfolgend zusammengestellt ist, wurde die verdünnte Schwefelsäure im spec. Gewicht von 1·03 entweder allein, oder mit den betreffenden Substanzen gesättigt angewandt. Die Mischung mit Salpetersäure wurde im Verhältnisse von 1 Theil concentrirter Salpetersäure auf 2 Theile Schwefelsäuremonohydrat hergestellt und mit

(1) Jahresber. f. 1871, 126. — (2) Jahresber. f. 1871, 127 (2).

Wasser auf 1·03 spec. Gew. verdünnt. Die amalgamirte Zinkoberfläche betrug $1^1/_2$ engl. Quadratzoll, eben so grofs war die Kupfer- oder Kohlenoberfläche. *A* ist die Galvanometerablenkung, *Z* der Zinkverbrauch für den Quadratzoll Oberfläche in 24 Stunden. Bei der Bestimmung von *Z* hatte die Säure immer nur die Verdünnung auf 1·07 spec. Gewicht. Galvanische Ketten.

	A	Z
Verdünnte Schwefelsäure	68°·5	2 cg
Dieselbe mit Brom gesättigt	66	—
„ „ chlors. Kali	66	—
„ „ übermangans. Kali . . .	68	—
„ „ saurem chroms. Kali . .	68·5	16 cg
„ „ Chromsäure	75·5	? (1)
„ „ salpeters. Natron	78	22 cg
„ „ Salpetersäure	80	14 cg.

In den mit Kohle zusammengesetzten galvanischen Elementen bewirkt bekanntlich die Anhäufung von zerkleinerter Kohle um die massive Elektrode eine Vermehrung der Stromstärke, welcher Umstand schon mehrfach Verwendung gefunden hat, z. B. in Leclanché's und Figuier's Elementen (2). Th. du Moncel hat nun (3) die *Wirkungsweise des um die negative Elektrode aufgeschichteten Kohlengriesses* näher untersucht. Mittels eines Galvanometers von 30000 Windungen fand Er zunächst, dafs Retortenkohle unter Umständen eine ganz bedeutend gröfsere elektromotorische Kraft geben kann, als andere Kohlen. Er bereitete einen angefeuchteten Gries von dieser Retortenkohle und einen zweiten von der elektropositivsten Kohle, die Er erlangen konnte. (Diese beiden Griese, als Elektroden in und aufserhalb einer porösen Zelle aufgeschichtet und leitend verbunden, gaben eine

(1) Im Text steht 85, offenbar ein Druckfehler; soll wohl 15 oder 18·5 heifsen. — (2) Jahresber. f. 1870, 151, 152. — (3) Compt. rend. 75, 876; Dingl. pol. J. 206, 363.

Galvanische Ketten. Ablenkung von 83°.) Die beiden Griese ergaben dasselbe qualitative Resultat, nur geringe quantitative Unterschiede. Die Anordnung war so, daſs ein Element aus 2 elektromotorisch möglichst gleichen Kohlenstücken (die indessen für sich in das Wasser eingesenkt immer noch einen Ausschlag von 25 bis 30° an dem empfindlichen Galvanometer gaben) gebildet wurde und abwechselnd die eine oder die andere Elektrode mit dem Gries umgeben wurde. Das Resultat ist folgendes. Die Umgebung mit Gries macht *im Anfang* die betreffende Elektrode negativ, wenn sie die positive war, oder vermehrt ihre negative elektromotorische Kraft, wenn sie die negative war. Nach einer Viertelstunde etwa kehrt sich aber die Wirkung um; die ursprünglich negative Elektrode wird stark positiv, die ursprünglich positive noch stärker positiv. Diese Polarität bleibt sogar noch einige Zeit bestehen, nachdem man den Gries weggenommen hat. Hierbei ist positiv diejenige Elektrode genannt, welche dem Schlieſsungskreis die positive Elektricität zuführt. Die Wirkungsweise des Kohlengrieses in galvanischen Elementen ist dem entsprechend.

F. Leblanc (1) theilt die Resultate ausgedehnter Versuche über die Anwendung von Salzsäure und Königswasser an Stelle der Salpetersäure im Bunsen'schen Element mit. Erstere wird entschieden nicht empfohlen. Letztere Säuremischung giebt im Anfang meist etwas stärkere, bald aber schneller abnehmende Wirkungen; dagegen ist der Säureconsum etwas geringer, der Zinkconsum bedeutender, die schädliche Dampfentwicklung störender und deshalb Unregelmäſsigkeiten häufiger als im Bunsen'schen Element.

Im Anschluſs hieran hat Derselbe (2) als Wasserstoffabsorbenten auch Chlorsäure und chlorsaure Salze ver-

(1) Ann. chim. phys. [4] **25**, 289. — (2) Daselbst 323. Auf eine Reclamation von Becquerel, Ann. chim. phys. [4] **26**, 138, erwidert Leblanc daselbst 384.

sucht (1). Bei Anwendung von 25 g Chlorsäure in Wasser gelöst an Stelle von 200 g Salpetersäure im Bunsen'schen Becher ergaben sich Wirkungen, die ungefähr $^1/_5$ kleiner als beim normalen Element waren. In folgender Tabelle wurden verglichen 1) Salpetersäure (150 cbcm im Gewicht von etwa 200 g), 2) Königswasser aus 1 Vol. HCl und 1 Vol. NO_5 im Augenblick gemischt, 3) 50 g geschmolzenes und gepulvertes chlors. Kali in 150 cbcm einer Mischung von 1 Vol. Schwefelsäurehydrat mit 5 Vol. Wasser (wobei eine grofse Menge des Salzes unzersetzt blieb), 4) 50 g saures chroms. Kali in 150 cbcm derselben Säure, 5) 80 bis 90 g zerkleinerter Braunstein in 150 cbcm Salzsäure, 6) Chlorsäure in obiger Verdünnung. In einem Zersetzungsapparat von zwei gleichen Kupferplatten in Kupfervitriollösung wurden in 21 Stunden von der einen Platte gelöst und auf der anderen abgelagert :

Galvanische Ketten.

1) Salpetersäure	2) Königswasser	3) Chlors. Kali	4) Saures chroms. Kali
16·5 g	17·0 g	12·25 g	9·7 g

5) MnO_2+ClH	6) Chlorsäure in 24 Stund.	7) Salzsäure allein in 24 Stund.
13·5 g	11·5 g	7·0 g.

In 190 Stunden hatte Salpetersäure 53·5 g, Chlorsäure 43·3 g Niederschlag gegeben. Chlors. Natron mit Schwefelsäure würde wegen seiner leichteren Löslichkeit vermuthlich günstiger sein als das Kalisalz.

H. Highton (2) hat einen Vortrag veröffentlicht, worin Er das Wichtigste über die Theorie, die zweckmäfsigste Zusammensetzung und die Wirkungsweise der galvanischen Batterieen zusammenstellt.

Derselbe (3) empfiehlt ein Element mit Kohle in Kohlengries, Braunsteinbröckchen und Schwefelblumen eingepackt als negativem Erreger in verdünnter Schwefelsäure, Zink in kaustischem Kali oder Natron als positivem.

(1) Eine kurze Uebersicht der Gesammtresultate findet sich schon Jahresber. f. 1871, 128. — (2) Pharm. J. Trans. [3] 3, 505. — (3) Chem. News 26, 57; siehe auch daselbst 84 u. 155.

Galvanische Ketten. Die elektromotorische Kraft sei gröfser als die des Grove'schen und des Bunsen'schen Elementes und volle 150 Procent höher als die des Daniell'schen.

Bottomley's (1) einfache constante Batterie ist die technisch etwas vervollkommnete Thomson'sche (2).

Trouvé (3) hat ein äufserst compendiöses für Transport besonders geeignetes Element aus Zink, Kohle und schwefelsaurem Quecksilberoxyd construirt.

Die neuen Bunsen'schen Chromsäureelemente (4) werden von J. Müller (5) einer Beschreibung nach Construction und Leistungsfähigkeit unterzogen. Die erregende Flüssigkeit besteht aus 92 g saurem chroms. Kali mit 93·5 cbcm concentrirter Schwefelsäure zu Brei gerieben und mit 900 cbcm Wasser verdünnt. Im Anfang von aufserordentlicher Wirkung, sinkt die Stromstärke bald sehr herab.

E. H. Worlée (6) empfiehlt, im alten Bunsen'schen Element zur Vermeidung der Säuredämpfe den inneren Becher mit einer gesättigten Lösung von chroms. Kali in einer Mischung von 3 Maafstheilen gewöhnlicher Salpetersäure und 1 Maafstheil gewöhnlicher Schwefelsäure zu füllen. Es ist diefs, abgesehen von einem Wasserzusatz, genau die von Sharples (7) empfohlene Füllung. Bei fast gleicher elektromotorischer Kraft mit dem alten Element soll das neue nach Worlée den 1½fachen, nach Sharples nur den halben inneren Widerstand jenes besitzen. Böttger (8) empfiehlt zur Vermeidung der Chromalaunbildung die Weglassung der Schwefelsäure aus jener Mischung. Es entstehe dann nur das nicht krystallisirbare salpeters. Chromoxyd-Kali, das den Thonzellen nicht schade.

(1) Dingl. pol. J. **205**, 304. — (2) Jahresber. 1871, 129. — (3) Dingl. pol. J. **206**, 268. — (4) Jahresber. f. 1871, 127 (2). — (5) Dingl. pol. J. **205**, 104 u. 193. — (6) Dingl. pol. J. **203**, 153 aus Böttger's polyt. Notizbl. 1872, Nr. 1. — (7) Jahresber. f. 1871, 127. — (8) Dingl. pol. J. **203**, 154 Anm.

Galvanische Ketten.

Das Bestreben, die Wasserstoff absorbirende Kraft des chromsauren Kali's zu verwerthen und dabei die polarisirende Ablagerung von Chromalaun zu verhindern, hat zur Entstehung der Elemente von Chutaux, Delaurier und Barker Veranlassung gegeben, die von du Moncel (1) beschrieben werden. Chutaux verwendet in Seiner Batterie Kupfer- und Kohlenplatten, die in demselben Gefäfse möglichst entfernt von einander stehen. Die Hälfte des Gefäfses, welche die Kohle umgiebt, ist mit Kohlenpulver, die das Zink umschliefsende mit Sand angefüllt. Das Ganze ist mit 2 cm Sand bedeckt und wird aus einer umgestürzten Flasche stets mit einer Flüssigkeit befeuchtet erhalten, die aus 30 Gewichtstheilen Wasser, 2 sauren chroms. Kali, 1 schwefels. Quecksilberoxyd und 4 Schwefelsäure von 66° Baumé besteht. Der Ueberschufs läuft durch ein Loch im Boden ab in ein zweites Element. Die elektromotorische Kraft ist anfangs kräftiger als bei der alten Bunsen'schen, sinkt aber nach mehrtägigem Gebrauch etwas unter dieselbe; doch ist sie ziemlich constant. Diese Säule hat für bestimmte Zwecke noch zwei besondere Einrichtungen erhalten. Delaurier (2) behält die von Schwefelsäure umgebene Thonzelle bei und füllt dieselbe mit 30 Theilen Wasser, 5·4 saurem chroms. Kali, 4 Eisenvitriol, 5 krystallisirtem schwefels. Natron, 25 Schwefelsäure von 66° Baumé. Die elektromotorische Kraft war im Beginn fast = 1·2 Bunsen und sank nach 5tägigem Gebrauch auf 1·1 Bunsen, war aber dann recht constant. Barker (3) läfst in Seiner einfachen Batterie mit chroms. Kali durch einen Mechanismus die Platten beim Bedarf eintauchen und dann wieder herausheben.

Ein neues Element von J. Morin (4) vermeidet die von der Ablagerung des Zinks im Daniell'schen Element

(1) Dingl. pol. J. **203**, 375 aus Bull. de la soc. d'encouragement, Juli 1871, 118. — (2) Dingl. pol. J. **203**, 381. — (3) Daselbst 383. — (4) Compt. rend. **74**, 1560; Chem. News **26**, 50.

herrührenden Uebelstände. Der ringförmige Raum zwischen dem mehrfach durchlöcherten Kupfercylinder und dem concentrischen engeren Zinkcylinder ist durch einen Cylinder von Filtrirpapier in zwei gleiche Theile getheilt, deren äufserer mit Sand, deren innerer mit Schwefelblumen gefüllt wird. Das Ganze wird in Kupfervitriollösung getaucht und giebt eine durch 20 monatlichen unausgesetzten und unüberwachten Dienst bewährte Kette.

Gaiffe (1) construirt ein sehr billiges und sehr constantes Element aus einer Bleistange, die bis auf den Boden, und einer kürzeren Zinkstange, die nur bis zur Mitte in ein Gefäfs taucht, dessen Boden mit einer Schicht rothen Bleioxyds (Mennige) bedeckt und mit 10 procentiger Salmiaklösung gefüllt ist. Die elektromotorische Kraft ist etwa $^1/_3$ von der des Bunsen'schen Elementes.

Thermokette.

A. v. Waltenhofen (2) beschreibt eine neue compendiöse Form der Noë'schen Thermosäule (3). 20 Elemente sind im Kreise verbunden und werden vom Centrum aus durch eine einzige Spiritusflamme oder einen Bunsen'schen Brenner geheizt. Werden die Heizstifte schwach glühend erhalten, so erhält man eine elektromotorische Kraft von etwa $^1/_{12}$ Daniell für 1 Element.

Wärmewirkung der Entladung.

Um die *chemischen Vorgänge, die aus der Wärmewirkung der elektrischen Entladung* hervorgehen, zu studiren, läfst Becquerel (4) den einen Poldraht des Inductionsapparats in einem Platinschälchen von etwa 1 qcm endigen, welches die zu untersuchenden Stoffe aufnimmt. Der andere Draht läuft in eine Spitze aus, die von oben der Mitte des Schälchens genähert wird. Zur Vermehrung der Wärme wird letzteres, wenn nöthig, durch die Glasbläserlampe zum Rothglühen erhitzt und Kohlenpulver, welches verbrennt, der zu untersuchenden Substanz beige-

(1) Compt. rend. **75**, 120; Dingl. pol. J. **205**, 305. — (2) Pogg. Ann. **146**, 617; Dingl. pol. J. **205**, 83. — (3) Jahresber. f. 1871, 130. — (4) Compt. rend. **74**, 83; Zeitschr. Chem. 1871, 607.

fügt. — Zur Reduction der Oxyde von Quecksilber, Silber, Blei, Zinn, Kupfer genügt es, sie mit Kohlenpulver gemischt in ein Uförmig gebogenes Rohr zu bringen und den Strom durch zwei Platindrähte durch die beiden Schenkel zuzuleiten. Die Reduction der Oxyde von Nickel, Kobalt, Chrom, Eisen u. s. w. erfordert aber die Anwendung des Platinschälchens und aller drei Wärmequellen. Um die Verbindung mit dem Platin zu verhindern, wird das Schälchen innerlich mit einer Schicht Zuckerkohle bedeckt. Das geschmolzene Metall erscheint in kleinen Kügelchen. — Man erhält eben so geschmolzene Kiesel- und Thonerde in runden, perlmutterglänzenden Körnern, deren Inneres oft Anzeichen von Krystallisation verräth. Des Cloizeaux hat in der geschmolzenen Kieselsäure mikroskopische quarzähnliche Kryställchen gefunden. Bei Anwendung eines sehr starken Inductionsapparates gelingt es auch ohne Kohlenzusatz die Thonerde zu schmelzen; sie erscheint dann in nicht durchscheinenden, innerlich manchmal Krystallansätze zeigenden Körnern. Mischt man diese Erde mit chroms. Thonerde oder oxals. Eisen, so erscheinen roth, grün, blau, gelb gefärbte durchscheinende Körner, je nach der zufälligen Mischung innerhalb der mehr oder weniger von dem Strom getroffenen Parthieen. Eine Anwendung auf gewisse fortführende und verglasende Wirkungen des Blitzes beschliefst diese Arbeit, deren Fortsetzung in Aussicht gestellt wird. Wärmewirkung der Entladung.

A. Houzeau (1) benutzt die *dunkle Elektrisation*, d. h. den Uebergang der Elektricität zwischen den Polen eines Inductionsapparates ohne Funken in breiter Raumerfüllung, zur Herstellung gröfserer Massen von Ozon. Der Sauerstoff geht durch ein Glasrohr, in dessen Axe ein Stück weit ein Platindraht als einer der Pole verläuft. Der andere Poldraht umwindet auf derselben Erstreckung das Rohr von aufsen. Man erhält bis zu 188 mg Ozon im Liter Gas. Dunkle Elektrisation.

(1) Compt. rend. 74, 256; siehe auch Jahresber. f. 1870, 222.

Dunkle Elektrisation.

Nachdem A. Thenard (1) beobachtet hatte, dafs schon in dem Houzeau'schen Ozonisirungsrohr Kohlensäure unter dem Einflufs des funkenlosen Inductionsstroms in Kohlenoxyd und ozonisirten Sauerstoff zerlegt wird, construirte Er (2) einen noch zweckmäfsigeren Apparat zur *Untersuchung der Gase und Dämpfe unter dem Einflusse der dunkeln Elektrisation.* Von den zwischen drei dünnwandigen Glasröhren mit derselben Axe eingeschlossenen Räumen sind der innere cylinderförmige und der äufserste ringförmige mit dem die Elektricität sehr gut leitenden chlorwasserstoffsauren Chlorantimon erfüllt, in welches die Pole der Inductionsspirale münden. Das Gas strömt durch den zwischen beiden enthaltenen engen ringförmigen Raum. Ist es Sauerstoff, so erhält man in 12 Minuten 9·2 mg Ozon und nach 50 stündiger Arbeit noch immer 8·5 mg, während Metallröhren oder mit Quecksilber gefüllte Glasröhren bei anfangs fast gleicher Leistung in Folge Veränderung ihrer Oberfläche rasch an Wirksamkeit einbüfsen. Geht Kohlensäure durch die Röhre, so werden bei einem Aufwand von 300 cbcm in 16 Min. 11 Proc., in 56 M. 19 Proc., in 176 M. 23 Proc. und in 337 M. 26·5 Proc. zersetzt. Wenn das Gasgemisch nicht von dem funkenlosen Strom, sondern von wirklichen Funken durchströmt wird, so bildet sich die Kohlensäure allmälich wieder bis auf 7·5 Proc., eine Zahl, die schon von Saussure beobachtet worden ist. Die erwähnte Oberflächenveränderung bei Metallanoden besteht in der Bildung von Unebenheiten, kleinen Zacken und Spitzen (Quecksilber enthaltende Glasröhren werden oberflächlich rauh und bedecken sich mit Glasstaub), wodurch dann locale Anhäufungen der überströmenden Elektricität und kleine Fünkchen bedingt werden. Daher die Abnahme der Wirksamkeit.

(1) Compt. rend. **74**, 1280. — (2) Compt. rend. **75**, 118; Bericht einer academischen Commission hierüber daselbst 1735.

M. v. Jacobi (1) hat durch einen Parallelversuch nachgewiesen, dafs sich *das unter dem Einflufs eines starken elektromagnetischen Solenoïds galvanisch niedergeschlagene Eisen* in seinen chemischen und physikalischen Eigenschaften nicht von dem ohne solche Einwirkung niedergeschlagenen unterscheidet. Namentlich zeigt es keine entschiedeneren magnetischen Eigenschaften. Die Quantität des Niederschlags ist in gleicher Zeit dieselbe wie unter normalen Verhältnissen; nur die Oberfläche zeigt ein etwas anderes Aussehen, insofern sich darauf dendritische Anhäufungen von Eisenpartikeln bilden, die besonders reich den oberen und noch mehr den unteren Theil des den Niederschlag aufnehmenden Cylindermantels bedeckten. — Alles galvanisch niedergeschlagene Eisen besitzt aufserordentlich wenig magnetische Coërcitivkraft und diese kann ihm dauernd auch dann nicht ertheilt werden, wenn man seine Härte und Sprödigkeit durch Rothglühhitze und langsame Abkühlung in die Weichheit und Zähigkeit des Schmiedeeisens verwandelt, oder es schliefslich zu glasbartem Stahl macht. Es ist immer eines starken temporären Magnetismus fähig, der aber rasch verschwindet. Magnetisch-chemische Untersuchungen.

Trève (2) hat durch einen ähnlichen Parallelversuch nachgewiesen, dafs zwei gleichzeitig gegossene gleiche Gufsstahlcylinder, wovon die Form des einen während des Gusses und während der Abkühlung von einem starken elektrischen Strom umflossen ist, ein verschiedenes molekulares Gefüge haben. Der unter dem magnetisirenden Einflusse erkaltete hatte ein feineres dichteres Gefüge, dagegen geringere Druck- und Zug-Festigkeit.

(1) N. Petersb. Acad. Bull. **10**, 11; Notiz davon in Compt. rend. **75**, 827. — (2) Compt. rend. **75**, 765.

Optisch-chemische Untersuchungen. Lichterzeugung.

F. Hoppe-Seyler (1) hat über *Lichterzeugung durch Bewegung der Atome* und die Beziehung der Wärmeschwingungen hierzu eine Anzahl von hypothetischen Sätzen aufgestellt, die Er zum Theil durch Versuche bekräftigen zu können hofft. Nach Ihm sind es nur die intramolecularen Schwingungen der Atome, welche den Lichtäther zu leuchtenden Schwingungen erregen können, sodafs die Farbe des Lichtes von der Schwingungsdauer, die Intensität von der Gröfse der Excursionen der Atome abhängt. Hieraus erklärt sich, warum der Zerfall chemischer Verbindungen häufig unter starker Lichtentwicklung stattfindet. Die als Wärme zur Empfindung kommenden Schwingungen sind die der Moleküle. Da das Molekül aus den Atomen besteht, bedingt jede Zunahme der einen Bewegung auch eine solche der anderen. Die Oscillationsgeschwindigkeit der Atome hängt bei gleicher Gruppirung mehr von ihrer Masse als von der chemischen Affinität ab, was auf die geringen Verschiedenheiten der Absorptionsspectra der verschiedenen Salze desselben Metalloxyds gestützt wird. Lichtabsorption ist hiernach die Umsetzung von Atombewegung in Molekülbewegung oder in Atombewegung anderer Amplitude und Schwingungsdauer (Fluorescenz). Die Ausstrahlung aller Lichtarten durch stark erhitzte Metalle erklärt sich durch die dichte Zusammenlagerung der Moleküle, welche eine sehr lebhafte, vielfach gestörte Schwingungsbewegung der Atome bedingt. — Der letzte Satz, dafs der Zerfall der Moleküle *nur* stattfinde, sobald die Excursion der Atome gleich der mittleren Entfernung zweier benachbarter Moleküle oder gröfser als diese würde, scheint Ref. aus mechanischen Gründen unhaltbar, da ein Zerfall schon bei kleineren Excursionen möglich ist.

(1) Pogg. Ann. 147, 101.

J. W. Draper (1) hat höchst interessante Untersuchungen über die *Vertheilung der Wärme- und chemischen Wirkungen im Spectrum* mitgetheilt. Die von allem bisher als richtig Angenommenen weit abweichenden Hauptergebnisse sind folgende : 1) Die bisher beobachtete Concentration der Wärme im schwächer brechbaren und ultrarothen Theil des prismatischen Spectrums rührt von der specifischen Wirkung des Prismas her und ist im Diffractionsspectrum nicht bemerkbar. 2) Aus der feststehenden Thatsache, dafs in dem Prismenspectrum eine stetige Abnahme des Wärmegrades von einem Maximum unterhalb Roth bis zu einem Minimum im Violett stattfindet, in Verbindung mit der von Draper jetzt nachgewiesenen Thatsache, dafs die Wärme der brechbareren Hälfte des Spectrums derjenigen der weniger brechbaren Hälfte (2) gleich ist, folgt, dafs die wahre Wärmevertheilung über alle Spectralsectionen gleich ist. In Folge der gleichen Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Aetherwellen müssen sie, bei vollständiger Exstinction durch die sie aufnehmende Fläche, unabhängig von ihrer Wellenlänge gleiche Wärmemengen hervorbringen; vorausgesetzt, dafs die Exstinction keine chemischen Wirkungen zur Folge hat. 3) Es ist irrthümlich, den brechbareren Spectralstrahlen vorzugsweise das Vermögen zu chemischer Wirkung zuzuschreiben; vielmehr kommt diefs allen Strahlengattungen zu. 4) Jede beobachtete chemische Wirkung rührt von der Absorption specifischer Strahlengruppen her, die für jeden beeinflufsten Körper andere sind. Gewisse Silbersalze, an denen bisher vorzugsweise die chemischen Wirkungen des Lichtes studirt worden sind, absorbiren gerade die violetten und ultravioletten Strahlen, Chlorophyll die rothen, orangen und gelben von B bis F, die Blumenfarben die zu ihnen complemen-

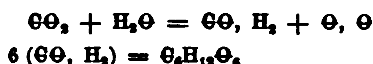
Chemische Wirkungen des Lichts.

(1) Phil. Mag. [4] 44, 104, 422; Sill. Am. J. [3] 5, 161. — (2) Als Halbirungslinie wurde die Wellenlänge 5768 (die von D ist = 5892) angenommen, weil sie das arithmetische Mittel aus den Wellen-

Chemische Wirkungen des Lichts.

tären, und in jedem dieser Fälle sind die absorbirten die chemisch wirksamen.

J. Dewar (1) verwerthete die Boussingault'schen Messungen (2) über die Kohlensäurezerlegung durch Pflanzenblätter zur Berechnung des Bruchtheiles der von der Sonne überhaupt auf die Flächeneinheit der Blattoberfläche gesandten Energie, der als Licht zur chemischen Wirkung kommt. Indem Er von den beiden Formeln ausgeht:



$$CO_2 + H_2O = CO, H_2 + O, O$$
$$6\,(CO, H_2) = C_6H_{12}O_6$$

und die thermischen Aequivalente $CO, O = 68000$, $H_2, O = 68000$, Traubenzucker $C_6H_{12}O_6 = 642000$ (letzterer Werth angeblich von Frankland bestimmt) annimmt, stellt Er folgende Rechnung an: 1 cbcm CO_2 nach der ersten Formel zersetzt erfordert 6·06 Grammeinheiten Wärme. Wenn aber die Zersetzungsproducte sich nach der zweiten Formel condensiren, so ist die nöthige Wärme nur $= 6{\cdot}06 \times \frac{642000}{6(68000 + 68000)} = 4{\cdot}78$. Da nun nach Boussingault 1 qdcm Blattfläche in der Stunde 5·28 cbcm Kohlensäure assimilirt, Pouillet dagegen die in derselben Zeit einer normal exponirten Fläche von 1 qdcm unter der Breite von Paris von der Sonne zugestrahlte Energie = 6000 Grammeinheiten fand, so ist die chemische Energie des Lichtes $= \frac{4{\cdot}78 \times 5{\cdot}28}{6000} = \frac{1}{238}$ der Gesammtenergie.

längen der beiden äufsersten einem gewöhnlichen Auge sichtbaren Strahlen A ($\lambda = 7604$) und H_2 ($\lambda = 3933$) ist. Auf die Thermosäule wurden abwechselnd die eine und die andere Hälfte des Spectrums gesammelt. Die Wärmewirkung war bei mehreren hundert Versuchen in beiden Fällen bis auf Abweichungen von höchstens 3 Proc. gleich. — (1) Phil. Mag. [4] 44, 307; Pharm. J. Trans. [3] 3, 344. — (2) Jahresber. f. 1865, 615; ausführlich Ann. chim. phys. [4] 13, 415.

Chemische Wirkungen des Lichts.

E. Lommel (1) bespricht eine Anzahl neuerer Untersuchungen über die *Wirkung des farbigen Lichtes auf die Assimilationsthätigkeit der Pflanzen* und interpretirt dieselben zu Gunsten seiner Behauptung (2), dafs die dem zwischen B und C gelegenen Absorptionsstreifen entsprechenden Strahlen das Maximum jener Thätigkeit erregen. Ein eigener vergleichender Versuch Lommel's, sowie die Resultate einer Arbeit von N. J. C. Müller (3) dienen Ihm als Stütze zur Widerlegung anderer Ansichten (4).

Nach Th. Sidot (5) wird reiner *Schwefelkohlenstoff*, der im Dunkeln, allein oder mit reinem Silber oder Quecksilber eingeschlossen, sich Monate lang unverändert erhält, zersetzt, wenn er allein oder in Berührung mit einem schwefelbaren Metall, z. B. Silber, mehrere Monate den Sonnenstrahlen ausgesetzt wird. Es entsteht ein besonderes Gas und ein fester Körper von rothem, flockigem Aussehen. Die Analyse steht noch aus.

Th. Gaffield (6) hat weitere Untersuchungen (7) über den *Farbenwechsel des Glases* unter dem Einflusse des Sonnenlichtes angestellt und fand folgende Resultate. 1) Mit Mangan leicht gefärbte Gläser verlieren aus ihrer auf der Bruchfläche grünlichen oder gelblichen Farbe durch Insolation das Blau, d. h. sie werden gelber grün, später dunkelgelb, zwiebelschalenfarbig, endlich violett. Ist die ursprüngliche Nüance schon violett, so wird sie dunkler. Ein durch Insolation violett gefärbtes Manganglas kann durch Dunkelrothglühhitze wieder auf seine ursprüngliche Farbe gebracht werden. 2) Schönes weifses Spiegelglas, aus feinem weifsem Sand, kohlensaurem Natron oder Kali und Kalk hergestellt und ohne Mangangehalt, erhält durch

(1) Pogg. Ann. 145, 442. — (2) Jahresber. f. 1871, 186. — (3) N. J. C. Müller, Botan. Untersuchungen 1. Heidelb. 1872. — (4) Z. B. auch von Gerland, Jahresber. f. 1871, 189. — (5) Compt. rend. 74, 180, zweiter Theil der oben S. 105 ausgezogenen Arbeit. — (6) Compt. rend. 75, 619. — (7) Jahresber. f. 1867, 108; f. 1869, 1078.

Insolation rasch einen leichten Stich ins Gelbliche, der aber nur wenig zunimmt. 3) Bleioxydhaltige Gläser, selbst wenn der Gehalt nur 5 Proc. beträgt, werden von der Sonne nicht beeinflufst. 4) Leicht bläulich gefärbte Fenster- oder Spiegelgläser scheinen kaum beeinflufst zu werden, in einigen wenigen Fällen schien das Blau etwas tiefer zu werden. 5) Mit Eisenoxyd oder Manganoxyd hellbraun gefärbte Gläser, wie sie für Glasmaler fabricirt werden, lassen mit der Zeit einen violetten Ton deutlicher hervortreten. Chevreul (1) schliefst der Mittheilung dieser Arbeit einige genauere Farbenbestimmungen dieser Gläser an.

Körperfarben. W. Stein (2) hat zur Ergänzung Seiner Theorie der Körperfarben (3) noch die von Ihm sogenannten *Restfarben* besprochen, d. h. die Farben welche übrig bleiben, wenn die das Weifs zusammensetzenden (leukogenen) Elemente in anderen Verhältnissen gemischt werden, als zur Hervorbringung von Weifs nöthig sind. In einer weiteren Abhandlung (4) wendet Derselbe seine theoretischen Anschauungen auf die *Farbe der Metalle, insbesondere des Goldes* an. Er unterscheidet ihre Molekularfarbe, d. h. die im fein zertheilten Zustande, von ihrer Körper- oder Oberflächenfarbe in zusammenhängenden Stücken. Erstere sei der Regel nach dunkler als letztere, bei durchsichtigen farbigen Körpern ist umgekehrt das Pulver lichter. Ohne auf die unsicher begründeten Erklärungsversuche einzugehen, seien nachfolgend die Beobachtungen an Gold u. s. w. mitgetheilt. Bezüglich der Farbe sind am Gold drei Zustände zu unterscheiden. 1) In Stücken oder dickeren Schichten zeigt es die bekannte, röthlichgelbe Goldfarbe. 2) In Schichten von weniger als 0·0005 Linien Dicke ist es dichroïtisch, d. h. goldfarbig im reflectirten und indigoblau im durchgehenden Licht. Die Schicht kann durch

(1) Compt. rend. **75**, 621. — (2) J. pr. Chem. [2] **5**, 328; Chem. Centr. 1872, 414; Dingl. pol. J. **205**, 443. — (3) Jahresber. f. 1871, 144. — (4) J. pr. Chem. [2] **6**, 172.

Körperfarben.

Hämmern aus einem Goldblättchen oder durch vorsichtige Reduction einer verdünnten Goldlösung mittels eines nicht auf die Farbe einwirkenden Reductionsmittels erhalten sein. Aus etwas mehr concentrirten Lösungen schlägt sich das Gold in der Regel so nieder, dafs es anfänglich in der Flüssigkeit suspendirt bleibt und erst später zu Boden fällt. Während der Suspension erscheint es, so lange erst wenige Goldtheilchen in der Flüssigkeit sind, im durchgehenden Lichte blau. Beim Vorhandensein gröfserer Mengen, sowie nach dem Absetzen, ist es braun in verschiedenen Tönen. 3) Bei noch feiner zertheilter Ausscheidung soll dann das Gold seine *Molekularfarbe* zeigen, welche Braunroth bis Violettroth sei. Betrachtungen über die Farbe des Goldpurpurs, des Goldrubinglases und der blauen Verbindung des Schwefels mit wasserfreier Schwefelsäure machen den Schlufs.

In einer Arbeit über die *Polarisation und Fluorescenz der Atmosphäre* (1), welche Er von dem durch Seine Untersuchungen über die Beleuchtung durchsichtiger Körper (2) gewonnenen Standpunkte aus betrachtet, schreibt A. Lallemand die blaue Farbe der Atmosphäre einer hypochromatischen Fluorescenz zu, die von der theilweisen Absorption der ultravioletten Strahlen herrührt.

Optische Untersuchung des Gletschereises.

J. Müller (3) schliefst aus einer *Untersuchung des Gletschereises* vom unteren Ende des unteren Grindelwaldgletschers im polarisirten Lichte, dafs sich dasselbe doch noch sehr wesentlich von dem homogenen Flufs- und Seeeis unterscheidet, insofern es seine Entstehung aus verschieden orientirten Schneekörnern und Eiskrystallen deutlich zu erkennen giebt.

Brechung und Dispersion.

E. Wiedemann (4) hat nach der Methode der Minimumsablenkung folgende *Brechungsexponenten geschwefelter*

(1) Compt. rend. 75, 707. — (2) Jahresber. f. 1871, 175. — (3) Pogg. Ann. 147, 624. — (4) J. pr. Chem. [2] 6, 453.

Brechung und Dispersion.

Substitutionsproducte des Kohlensäureäthers für die Lithium-, Natrium- und Thalliumlinie bestimmt. Durch Interpolation aus den gemessenen wurden folgende Zahlen für die Temperatur 18·2⁰ berechnet :

		Li	Na	Tl
I.	$CO^{OC_2H_5}_{OC_2H_5}$	1·3837	1·3858	1:3876
II.	$CO^{SC_2H_5}_{OC_2H_5}$	1·4479	1·4513	1·4544
III.	$CO^{SC_2H_5}_{SC_2H_5}$	1·5168	1·5237	1·5287
IV.	$CS^{OC_2H_5}_{OC_2H_5}$	1·4563	1·4601	1·4632
V.	$CS^{SC_2H_5}_{OC_2H_5}$	1·5304	1·5370	1·5431
VI.	$CS^{SC_2H_5}_{SC_2H_5}$	1·6105	1·6210	—

Bei der letzten Verbindung wurden alle Strahlen von der Mitte des Grün an absorbirt. Diese Zahlen und die aus ihnen zu bildenden Differenzen zeigen, daſs in allen Fällen der Brechungsexponent steigt, wenn an Stelle eines Atoms Sauerstoff ein Atom Schwefel tritt, und zwar um so mehr, je mehr Schwefel bereits in der Verbindung enthalten ist. Die isomeren Körper II und IV, sowie III und V haben ganz verschiedene Brechungsexponenten und zwar hat in beiden Fällen die Verbindung den gröſseren, welche den Schwefel im Radical enthält. Die Stellung des Schwefelatoms beeinfluſst also in ganz bestimmter Weise das Lichtbrechungsvermögen.

M. Sekulić (1) ist es gelungen, die ultravioletten Strahlen des Sonnenspectrums direct sichtbar zu machen.

Anomale Dispersion.

Mathematische Theorieen der anomalen Dispersion haben O. E. Meyer (2) und W. Sellmeier (3) gegeben. Ersterer begründet sie auf die Thatsache, daſs in allen damit begabten Körpern das Licht nur einen erschwerten

(1) Pogg. Ann. **146**, 157; N. Arch. ph. nat. **44**, 237. — (2) Pogg. Ann. **145**, 80; Phil. Mag. [4] **43**, 295. — (3) Pogg. Ann. **145**, 399, 520; **147**, 386, 525.

Durchgang findet, den er wie einen Reibungswiderstand der Aetherbewegung in Rechnung bringt. Letzterer leitet die Erscheinung aus den Bewegungsformen eines aus Körper- und Aethermolekülen zusammengesetzten Mediums ab, d. h. aus den durch die Aetherschwingungen erregten Mitschwingungen der Körpertheilchen und deren Rückwirkung auf die ersteren. Anomale Dispersion.

A. Kundt (1) hat mittels der Ihm eigenthümlichen Methode (2) der gekreuzten Prismen eine Anzahl von Brechungsexponenten anomal dispergirender Substanzen bestimmt. Die vier untersuchten Flüssigkeiten waren 1) Cyanin, 1·22 Proc. gelöst in Alkohol von 0·822 spec. Gew. (bei 15° C.), 2) Cyanin, concentrirte Lösung in demselben Mittel. 3) Fuchsin, nicht ganz concentrirte Lösung in demselben Alkohol. 4) Uebermangans. Kali, nicht ganz concentrirte Lösung. In der ersten Columne stehen die Buchstaben, welche die Stelle im Spectrum bezeichnen; a. Bl. u. a. Gr. bezeichnen das äufserste Blau und das äufserste Grün, welche zu beiden Seiten des Absorptionsstreifens beobachtet werden konnten, bei Fuchsin ist a. Bl. ungefähr die Linie F. Δa und Δw bedeuten die Unterschiede des Brechungsexponenten gegen den betreffenden des Lösungsmittels, Alkohol (a) oder Wasser (w).

	Cyanin I		Cyanin II		Fuchsin		Uebermangans. Kali	
	n	Δa	n	Δa	n	Δa	n	Δw
A	1·3666	—	1·3782	—	1·3818	—	1·3377	—
α	1·3678	+42	1·3756	+120	1·3845	+209	1·3386	—
B	1·3691	+49	1·3781	+139	1·3873	+231	1·3397	+ 88
C	1·3714	+65	1·3831	+182	1·3918	+269	1·3408	+ 91
D	—	—	—	—	1·3982	+315	1·3442	+106
a. Gr.	—	—	—	—	—	—	1·3452	—
E	1·3666	—26	1·3658	— 34	—	—	—	—
b	1·3675	—21	—	—	—	—	—	—
F	1·3713	+ 1	1·3705	— 7	—	—	—	—
a. Bl.	—	—	—	—	1·3613	—	1·3420	—
G	1·3757	+ 7	1·3779	+ 29	1·3668	— 82	1·3477	+ 64
H	1·3798	—	1·3821	—	1·3759	—	1·3521	+ 79

(1) Pogg. Ann. 145, 67, 164; N. Arch. ph. nat. 44, 176. — (2) Jahresber. f. 1871, 159.

Die Werthe für das die stärkste Anomalie zeigende Fuchsin weichen von den durch Christiansen (1) mitgetheilten etwas ab, was theils von der verschiedenen chemischen Reinheit der angewandten Substanz herrühren kann, andererseits aber die von Christiansen (2) zugegebene ungenaue Bestimmung seines n_H zum Grunde hat.

Die in Christiansen's Tabellen (3) sich aussprechende scheinbare Abweichung des Fuchsins von Kundt's in Seiner dritten Mittheilung ausgesprochenem Gesetz (4) erklärt Dieser durch das von Ihm entdeckte Vorhandensein von *zwei* Absorptionsmaximis, einem zwischen D und E und einem zwischen b und F.

Gegen eine von Bertin (5) ausgeübte Kritik Seiner Beobachtungsmethode (6) vertheidigt sich J. L. Soret (7).

Absorptionsspectren.

J. Chautard (8) hat, wie es scheint ohne Rücksicht auf Seine zahlreichen Vorgänger (9), das *Absorptionspectrum des Chlorophylls* untersucht. Abgesehen von bekannten Erscheinungen constatirte Er, daſs Chlorophyll aus den verschiedensten Pflanzen und Pflanzentheilen bereitet dieselben Streifen zeigte. Unter diesen ist der charakteristischste und andauerndste der schwarze Streifen im Roth, der selbst in Lösungen stark färbender Substanzen bei Zusatz von einigen Tropfen alkoholischen Chlorophyllauszuges sofort erscheint. Bei Vermischung mit einer Metallsalzlösung erscheint er anfangs auch, verschwindet aber bald, weil die Flüssigkeit sich unter Ausscheidung des Chlorophylls trübt. Zusatz von einigen Tropfen einer organischen Säure oder auch von Salzsäure zum alkoholischen Chlorophyllauszug bringt sofort neue Streifen zum Auftreten. Dasselbe beobachtet man, wenn die zur Darstellung des Chlorophylls

(1) Jahresber. f. 1871, 155. — (2) Pogg. Ann. **146**, 154. — (3) Pogg. Ann. **143**, 254 bis 256; Jahresber. f. 1871, 155. — (4) Jahresber. f. 1871, 158. — (5) Ann. chim. phys. [4] **25**, 412. — (6) Jahresber. f. 1871, 159. — (7) N. Arch. ph. nat. **44**, 81. — (8) Compt. rend. **75**, 1836. — (9) Jahresber. f. 1870, 171; f. 1871, 177, 186.

verwendeten Blätter zuvor Säuredämpfen ausgesetzt waren. Absorptionsspectren.
Bereitet man den Chlorophyllauszug aus getrockneten Blättern, so entsteht ebenfalls dieses veränderte, von dem des frischen Alkoholauszugs derselben Blätter deutlich unterschiedene Spectrum. Das Spectrum der frischen Blätter verwandelt sich unter dem Einflusse des Lichtes allmälig in das der getrockneten oder angesäuerten Blätter. Diese Wahrnehmungen gestatten eine praktische Verwerthung in der Pharmacie, um Auszüge aus frischen Blättern von solchen aus getrockneten zu unterscheiden.

Timiraesef (1) hat mit Hülfe einer neuen, zu vergleichenden Beobachtungen besonders zweckmäfsigen Einrichtung des Spectralapparates nachgewiesen, dafs das Absorptionsspectrum der einzelnen festen *Chlorophyll*körner vollständig identisch ist mit dem der Lösung. Die Verrückung des Hauptabsorptionsstreifens, die man früher wahrgenommen hat, als man ganze Pflanzenblätter untersuchte (2), erklärt sich aus der Uebereinanderlagerung der einzelnen Spectren.

D. Gernez eröffnet eine Reihe von Spectraluntersuchungen mit der Betrachtung des Absorptionsspectrums der Untersalpetersäure, der Unterchlorsäure und der chlorigen Säure (3). Bei der *flüssigen Untersalpetersäure* fand Er die Wahrnehmungen von Kundt (4) bestätigt, dafs die dunkeln Banden ihrer Lage nach den Absorptionslinien des Dampfes entsprechen. Durch Anwendung der Säure bei niedriger Temperatur, wobei sie schwächer gefärbt ist, konnte Er diese Coïncidenz auch noch in den grünen und blauen Theil des Spectrums hinein verfolgen. Dasselbe erreichte Er aber auch durch Lösung der wasserfreien Säure in Benzin, Nitrobenzin, Schwefelkohlenstoff oder Chloroform, die, um klare Mischungen zu geben, gleichfalls im

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 328. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1870, 172; f. 1871, 177, 178, 186, 188. — (3) Compt. rend. 74, 465. — (4) Jahresber. f. 1870, 172.

Absorptionsspectren. wasserfreien Zustand angewandt werden müssen. Bei geeigneter Verdünnung wird nur der violette Theil des Spectrums total absorbirt, während der übrige Theil dem Absorptionsspectrum des Dampfes völlig entspricht, nur dafs die Streifen mehr verwaschen sind. Die Schärfe derselben nimmt zu, je durchsichtiger die Lösung und je intensiver die Lichtquelle wird. Gernez wandte das Drummond'sche Licht an. Da andere gefärbte Lösungen, deren Färbung oft der Gegenwart dieser Säure zugeschrieben wird, wie z. B. Lösung von Stickstoffsuperoxyd in Salpetersäure, ferner Salpetersäuremonohydrat, rein oder mit reiner Untersalpetersäure bis zu $^1/_3$ Gehalt gemischt u. a. m. keine Absorptionsstreifen geben, so mufs geschlossen werden, dafs sich darin die Untersalpetersäure nicht als solche befindet, sondern in einer wenig stabilen Verbindung, die durch Zusatz von Schwefelkohlenstoff aufgehoben wird und dann das Zustandekommen des Bandenspectrums nicht mehr hindert. — Die *chlorige* und die *Unterchlorsäure* in Gasform zeigen deutliche Absorptionslinien nur im Blau und Violett, welche Farben sie im flüssigen Zustand, sowie in concentrirter Lösung vollständig absorbiren. Wenn man aber in das Lösungsmittel (am besten Chloroform) nur wenige Gasblasen der Säure eintreten läfst, sodafs es kaum gefärbt wird, so kann man die Absorptionsstreifen im Blau und Violett erkennen. Körper, die wie Brom und Jod in Gasform nicht einzelne kräftig hervortretende, sondern zahlreiche feine Absorptionslinien haben, lassen in Lösungen kein Absorptionsphänomen erkennen. — Das Absorptionsspectrum des *reinen Chlorgases* (1) liefs sich schon beobachten, wenn das Drummond'sche Licht eine Säule von 1·50 m Länge durchlaufen hat und dann durch ein Spectroscop mit 2 Prismen betrachtet wird; noch glänzender entfaltete es sich, wenn das sorgfältig gereinigte Gas ein Rohr von

(1) Compt. rend. **74**, 660; Phil. Mag. [4] **43**, 318.

468 m Länge erfüllte. Das Spectrum, welches sich bis ins Violett erstreckt, ist vom rothen Ende bis D continuirlich, von da bis ins Violett, das gröfstentheils absorbirt ist, erstreckt sich ein Bandenspectrum von unregelmäfsiger Vertheilung und wechselnder Intensität. — Der Dampf von *Einfach-Chlorjod* bei 40° giebt schon bei einer Dicke von 30 cm ein Absorptionsspectrum von etwa 20 feinen Linien, von nahezu gleicher Stärke, deren Abstand vom äufsersten Roth, wo sie beginnen, bis etwas jenseits D, wo sie endigen, ein wenig abnimmt. Zwei andere ziemlich starke Linien erscheinen noch im Gelb. Wenn man in einem Porcellanrohr von 50 cm Länge *Schwefel* (1) schmilzt und zum Sieden bringt, so zeigt das Spectroskop mit 2 Prismen am durchgegangenen Drummond'schen Licht bei Beginn der Dampfentwicklung eine vom Violett beginnende allmähliche Auslöschung des Spectrums, die bis zum Roth, Linie C, fortschreitet. Während dieser Zeit sind keinerlei Absorptionsstreifen bemerkbar. Bei weiterer Erhitzung tritt die enorme Ausdehnung des Dampfes ein und damit erscheinen allmählich wieder das Gelb, Grün, Blau und Violett und in letzteren beiden Farben die Liniengruppen. Die *selenige Säure* giebt bei gleicher Behandlung sofort nach der Verdampfung ihr im Roth continuirliches, im übrigen Theil namentlich in Blau und Violett reich mit Absorptionslinien ausgestattetes Spectrum. — Die sorgfältig gereinigte *unterchlorige Säure* giebt in einer Dicke von 1 m dasselbe Absorptionsspectrum, das die chlorige Säure und die Unterchlorsäure in der Dicke von einigen cm geben. Die Lösung derselben in Wasser läfst die hauptsächlichsten Streifen des Gasspectrums wieder erkennen. Absorptionsspectren.

Selen (2) bei 700° in einer trockenen Kohlensäureatmosphäre verdampft, absorbirt in einer Dicke von 25 cm

(1) Compt. rend. **74**, 803. — (2) Compt. rend. **74**, 1190; Phil. Mag. [4] **43**, 473.

Absorptionsspectren.

alle Strahlen vom Violett bis zum Roth bei C, ohne dafs während der mit der Verdampfung fortschreitenden Auflösung dunkele Linien wahrzunehmen wären. Der überhitzte Dampf läfst das Spectrum wieder erscheinen mit Liniengruppen im Blau und Violett. Eine gewisse Aehnlichkeit mit dem Absorptionsspectrum der selenigen Säure kann dem Vorhandensein dieser Verbindung *nicht* zugeschrieben werden. — Der Dampf des braunen *Chlorselens* giebt ein Spectrum mit Linien, die auf der Grenze von Grün und Blau beginnen und sich bis ins äufserste Violett fortsetzen, während *Bromselen* in derselben Dicke von 10 cm Systeme von fast gleich abstehenden Linien giebt. — *Tellur* in einem 2 bis 3 cm weiten Rohr von grünem Glas und in einer Kohlensäureatmosphäre bis beinahe zum Schmelzpunkt des Glases erhitzt giebt einen goldgelben Dampf mit brillantem Absorptionsspectrum, gegen Roth hin ausgedehnter als das von Schwefel und Selen, mit feinen Liniensystemen von Gelb bis ins Violett. — *Einfach-Chlortellur* wird durch Einwirkung von trockenem Chlor auf Tellur in einem engen Rohr als schwarze, in der Rothglühhitze flüssige und in gelbe Dämpfe sich verflüchtigende Masse erhalten. Schon in 1 cm Dicke giebt der Dampf ein besonders im Orange und Grün schön und eigenthümlich entwickeltes Absorptionsspectrum. *Einfach-Bromtellur* giebt einen violetten Dampf mit den bemerkenswerthesten Spectrallinien in Roth und Gelb. *Einfach-Bromjod* hat in einer Dicke von 80 cm einen himbeerfarbigen Dampf. Das Absorptionsspectrum hat den Charakter von denjenigen des Broms und Jods, mit sehr feinen Linien im Roth, Orange und Gelb. Es unterscheidet sich aber von demjenigen, welches durch zwei hintereinander gelegte gleichlange bez. mit Brom und mit Jod gefüllte Röhren erzeugt wird. Auch flüchtige organische Verbindungen können Absorptionsspectren geben. Das trockene *Alizarin* z. B. giebt vorsichtig erhitzt im mittleren Theil des Spectrums feine gleichabständige Liniengruppen.

G. Salet (1) hat das Absorptionsspectrum des *Schwefels* schon früher (2) beobachtet, indem Er einen weifsglühenden Platindraht als Lichtquelle benutzte. Die auffallendsten dunkelen Streifen stimmen mit den hellen des in der Wasserstoffflamme brennenden Schwefels überein und haben wie sie ihr Maximum auf der brechbarsten Seite. Einige Zahlenangaben darüber sind beigefügt. Absorptionsspectren.

Nach Demselben (3) kann *Joddampf* bis zur Rothgluth wie ein fester oder flüssiger Körper erhitzt werden, d. h. es sendet bei hohen Temperaturen Strahlen von niedriger Brechbarkeit aus und giebt ein continuirliches Spectrum.

Durch geeignete Einrichtung der Geifsler'schen Röhre gelang es Salet (4) auch zum ersten Male das Spectrum erster Ordnung des *Jods* hervorzubringen, welches genau die negative Ergänzung zu dem von Thalén beobachteten Absorptionsspectrum (5) bildet. Es besitzt sehr verwaschene helle Banden im Anfang des Blau und am Ende des Indigo, die bei stärkerem Druck lichtstärker werden und dann von den Linien des zweiten Spectrums begleitet sind. Das Licht der Röhre ist in der Kälte broncegelb, in der Hitze blauviolett. Eine Elektricitätsquelle von geringer Spannung ist zur Erzeugung dieses sehr lichtschwachen Spectrums erforderlich.

G. M. Seabroke (6) hat eine Reihe genauer Lage- und Stärkebestimmungen von Linien des *Wasserstoff*spectrums in Geifsler'schen Röhren bei 3 bis 4 mm Quecksilberdruck mitgetheilt. Gasspectren.

Lecoq de Boisbaudran (7) veröffentlicht die Zeichnung eines *Wasserdampf*spectrums, welches erhalten

(1) Compt. rend. **74**, 865. — (2) In der Jahresber. f. 1871, 165 besprochenen Arbeit. — (3) Compt. rend. **74**, 1249; Pogg. Ann. **147**, 319. — (4) Compt. rend. **75**, 76; Phil. Mag. [4] **44**, 156. — (5) Jahresber. f. 1870, 174. — (6) Monthly notices of the R. Astronomical Soc. 1871, Dec. 8; Phil. Mag. [4] **43**, 155; Chem. News **25**, 111. — (7) Compt. rend. **74**, 1050.

Gasspectren. wurde beim Durchgang des Inductionsfunkens durch ein mit sehr verdünntem Wasserdampf gefülltes Rohr. Man beobachtet schöne weiſse Schichtungen, deren Licht sich in 4 hauptsächliche dicke neblige Streifen, die wohl dem Sauerstoff zuzuschreiben seien, und 2 schwache neblige auflöst. Von den Wasserstofflinien ist keine Spur vorhanden.

Das Spectrum des *Phosphorwasserstoffgases*, das von K. B. Hofmann (1) genauer beschrieben wird, als von Christofle und Beilstein (2), ist ein von dem des Phosphors ganz verschiedenes und kann auch nicht den glühenden PH_3-Molekülen eigenthümlich sein, da diese bei der Glühhitze in Phosphor und Wasserstoff, zerfallen; es muſs also *der chemische Proceſs* am inneren Mantel der grünen Flamme des brennenden Phosphorwasserstoffs *selbst die Aussendung von Strahlen ganz bestimmter Brechbarkeit* veranlassen. Es wurde dann auch die *Flamme des Ammoniaks* spectroskopisch untersucht und das Spectrum genau verzeichnet, welches nicht ganz mit einer früheren Zeichnung von Dibbits (3) übereinstimmte. Auch hier kann die Spectralerscheinung keinenfalls dem Glühen des Stickstoffs oder der Ammoniakgasmoleküle zugeschrieben werden.

A. Schuster (4) hat das *Stickstoff*spectrum untersucht. Der Stickstoff wurde gewöhnlich durch Verbrennen von Phosphor in Luft, aber auch durch Zersetzung von Ammoniak durch Chlor oder durch Leitung von Luft über rothglühende Kupferspähne bereitet und auf Stewart's Vorschlag durch Natriumstückchen, die in der Geiſsler'schen Röhre erhitzt wurden, von Sauerstoff völlig befreit. Es ergab sich zweifellos, daſs reiner Stickstoff nur *ein* Spec-

(1) Pogg. Ann. **147**, 92. — (2) Jahresber. f. 1863, 111; siehe übrigens Salet Jahresber. f. 1871, 166. — (3) Jahresber. f. 1863, 113. — (4) Lond. R. Soc. Proc. **20**, 484; Pogg. Ann. **147**, 106; Phil. Mag. [4] **44**, 537; N. Arch. ph. nat. **45**, 274.

trum und zwar ein Linienspectrum hat, Plücker's Spectrum zweiter Ordnung (1); dafs dagegen die cannelirten Streifen des Spectrums erster Ordnung den Oxyden des Stickstoffs angehören, die sich unter dem Einflusse des elektrischen Funkens bilden. Die abweichenden Ergebnisse früherer Beobachtungen (2) werden aus der Anwesenheit von Sauerstoffspuren erklärt. Gasspectren.

Derselbe Beobachter theilte in einem Vortrag vor der British Association mit (3), dafs auch Seine Untersuchungen des *Wasserstoff*spectrums ihn zu ähnlichen Resultaten geführt haben, wie sie schon Ångström (4) erhielt, d. h. dafs die Wasserstoffspectren zweiter und dritter Ordnung dem Vorhandensein von Acetylen und Schwefel zuzuschreiben seien. Der Kohlenwasserstoff und der Schwefel können aus dem Kautschuck der Röhrenverbindungsstücke herrühren und auch die Vacuumröhren seien schwer ganz von Fettigkeit zu befreien. Schuster stellte auch das *Ammoniak*spectrum dar, indem Er einige Tropfen starker wässeriger Lösung desselben in das Geifsler'sche Rohr brachte und dann während der Evacuirung den Strom durchschlagen liefs, wobei das Gas durch beständige Erneuerung vor der Zersetzung geschützt werde (5). Das Spectrum bestand aus einem breiten grünlichgelben Band zwischen den Wellenlängen von 5686 bis 5627 Zehnmilliontel Millimeter.

A. Wüllner (6) erkennt diese Erklärung der Bandenspectren nicht an, sondern folgert aus neuen Versuchsreihen, dafs das *Bandenspectrum* eines Gases dem funkenlosen Uebergang der Elektricität, das *Linienspectrum* der

(1) Jahresber. f. 1868, 109. — (2) Ebendaselbst; ferner Jahresber. f. 1870, 177, 179. — (3) Rep. Br. Assoc. 1872, Not. & Abstr. 38; Naturforscher 26. Oct. 1872; N. Arch. ph. nat. 45, 414. — (4) Jahresber. f. 1871, 160. — (5) Was indessen im Hinblick auf die vorher besprochene Arbeit von Hofmann bezweifelt werden mufs. — (6) Pogg. Ann. 147, 321; N. Arch. ph. nat. 48, 328.

Gasspectren. eigentlichen Funkenentladung entspreche, die bei höheren Drucken dann eintritt, wenn der Widerstand der Gasmasse gegen den Uebergang der Elektricität dieselbe zur turbulenten Entladung auf dem kürzesten Wege zwingt. Das bei höheren Drucken stets auftretende continuirliche Spectrum wird lediglich durch Temperaturerhöhung erklärt. *Luft*, *Stickstoff* und *Wasserstoff* zeigen, so lange sie in weiten Röhren von der Elektricität continuirlich, d. h. in einem die ganze Röhre erfüllenden Lichtstrom durchsetzt werden, prachtvolle Bandenspectren, während Sauerstoff unter denselben Umständen überhaupt nur sehr schwach leuchtet und ein scheinbar continuirliches Feld im Gelb bis Blau des Spectrums zeigt. Bis gegen 250 mm Druck zeigte das Bandenspectrum des *Wasserstoffs* keine Spur von den drei hellen Wasserstofflinien. Bei diesem Druck beginnt eine eigenthümliche Entladungsart. Es springt nämlich aus der positiven Elektrode ein scharfer Funken hervor, der aber die negative nicht erreicht, sondern sich unterwegs in die funkenlose Entladung verwandelt. Sobald dieser Funken den Spalt des Spectroskops passirt, erscheint die Linie H_{β}, erreicht er den Spalt nicht, so hat man nur das Bandenspectrum. Bei weiterer Drucksteigerung und vollkommener Ausbildung des Funkens erscheinen H_{α} und dann H_{γ}, während das Bandenspectrum verblafst. — Nach einigen theoretischen Erklärungsversuchen theilt Wüllner noch einige Beobachtungen des negativen Glimmlichtes mit. Beim *Wasserstoff* war dasselbe identisch mit dem Bandenspectrum, zeigte aber auch sehr hell die drei Wasserstofflinien; beim *Stickstoff* erscheint ebenfalls dessen Bandenspectrum mit etwas veränderten Helligkeitsverhältnissen und einigen Linien des Linienspectrums; *Sauerstoff* endlich zeigte ein Bandenspectrum, welches von dem der funkenlosen Entladung wesentlich verschieden war. Die Erscheinung bei letzteren beiden Gasen entsprach nicht ganz den Beschreibungen von Reitlinger und Kuhn (1).

(1) Jahresber. f. 1870, 181.

N. Lockyer (1) hat in Fortsetzung früherer Arbeiten (2) Skizzen der Spectren von *Aluminium*, *Magnesium*, *Zink*, *Cadmium*, *Kobalt*, *Nickel* mitgetheilt, wie sie beobachtet werden, wenn man den Inductionsfunken zwischen Polen aus dem betreffenden Metall übergehen läfst und von dem einen Pol durch eine Sammellinse ein Bild auf den Spalt des Spectralapparates geworfen wird. Man erhält dann ein Spectrum, worin die verschiedenen glänzenden Linien verschiedene Länge haben. Frankland und Lockyer haben (a. a. O.) schon nachgewiesen, dafs der Grund hiervon in der in unmittelbarster Nähe des Pols erhöhten Dichtigkeit und Temperatur des Metalldampfs zu suchen ist, denen eine vermehrte Linienzahl entspricht; während in weiterer Entfernung vom Pol, also mit abnehmender Dichte und Temperatur, die Zahl der Linien sich vermindert. Im Sonnenspectrum finden sich nur die *längsten* unter den Spectrallinien der Metalldämpfe umgekehrt und in Fraunhofer'sche Linien verwandelt, was mit den Anschauungen über die Constitution der Sonnenatmosphäre vollkommen im Einklang ist. Gasspectren.

Ueber den *Einflufs des Drucks auf das Spectrum des Inductionsfunkens* hat L. Cailletet (3) Versuche angestellt. Er hat den Druck des die Elektroden umgebenden Gases (*Wasserstoff*, *Luft* und *Stickstoff*) auf 40 bis 50 atm gebracht, bei welchem Druck der Funken einer Inductionsrolle von 30 cm Länge, bei Anwendung von acht grofsen Bunsen'schen Elementen in sorgfältig getrockneter Atmosphäre nicht mehr einen Zwischenraum von 0·5 mm zwischen den Elektroden zu überspringen vermochte, während die Röhrenwände im Dunkeln schwach leuchtend wurden. Die gewonnenen Resultate sind folgende: 1) der Funke, welcher verdünnte Gase so leicht

(1) Compt. rend. **75**, 1816; Lond. R. Soc. Proc. **21**, 83. — (2) Lond. R. Soc. Proc. **17**, 289; **18**, 79; Jahresber. f. 1869, 176. — (3) Compt. rend **74**, 1282; Phil. Mag. [4] **44**, 76.

Gasspectren. durchdringt, erfährt in comprimirten einen erheblichen Widerstand, 2) Der Glanz des Funkens wird mindestens 200mal so stark, wenn man das Gas vom Atmosphärendruck bis zu dem Punkte comprimirt, wo der Durchgang des Funkens unmöglich wird. Diefs ist mit Frankland's (1) Versuchen an der Wasserstoffflamme in vollster Uebereinstimmung. 3) Die Intensität der hellen Spectrallinien wächst mit dem Druck, sie verbreitern sich und gegen 40 Atmosphären Druck verschwinden sie fast ganz in dem Spectrum, welches nahezu continuirlich wird.

Derselbe Gegenstand ist schon etwas früher von E. Villari (2) behandelt worden und einige Resultate der Arbeit wurden oben (3) berührt. Der *Wasserstoff*, welcher bei Drucken von 1 bis 7 atm untersucht wurde, liefs, wie auch Wüllner gefunden hat (4), zuerst die Linie H_γ, dann H_β verschwinden, welche durch ein breites Lichtband ersetzt werden, das sich später bei hohen Drucken zum continuirlichen Spectrum ausdehnt.

Spectralanalyse. *Mangan* ist in Mineralien nach C. Horner (5) sehr leicht nachzuweisen, wenn man eine Löthrohrperle von chlors. Kali mit dem geschmolzenen Oxyd vorsichtig blafsroth färbt und dann stark beleuchtet unter dem Spectrummikroskop betrachtet. Die Absorptionsbänder, von denen die drei hauptsächlichsten zwischen D und b liegen, verrathen sofort die Anwesenheit des Mangans, selbst wenn die blafsrothe Farbe durch andere Substanzen, wie z. B. im Rhodonit, verdeckt ist.

K. Vierordt (6) hat Seine Untersuchungen über *quantitative Spectralanalyse* fortgesetzt (7). Er fand, dafs die Exstinctionscoëfficienten einer gefärbten Lösung nicht in

(1) Jahresber. f. 1869, 161. — (2) N. Arch. ph. nat. **44**, 84 aus Rendiconti del R. Istituto Lombardo [2] **5**, fasc. 14 und 15. — (3) Siehe oben S. 106. — (4) Siehe oben S. 144. — (5) Chem. News **25**, 139. — (6) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 34. — (7) Jahresber. f. 1870, 171; f. 1871, 189.

allen Fällen den Concentrationen einfach proportional sind. Für gewisse lichtarme Spectralregionen, wo sie namentlich im Violett des angewandten *Petroleum*flammenspectrums vorkommen, besteht z. B. der Exstinctionscoëfficient innerhalb einer sehr grofsen Breite der Concentrationen aus einem constanten und einem der Concentration proportionalen Theil. Die bisher von Vierordt untersuchten Lösungen gehören zwei Gruppen an. Bei den einen, wie z. B. beim sauren und neutralen *chroms. Kali*, steigt die Absorption mit der Brechbarkeit, also vom rothen zum violetten Ende des Spectrums. Bei der zweiten Klasse zeigen die Spectren an bestimmten Stellen Maxima und Minima der Absorption, welche bei gewisser Stärke derselben zur Entstehung der Absorptionsbanden Veranlassung geben. Diesen Flüssigkeiten kommt die Eigenschaft der anomalen Dispersion zu. Eine genaue Darstellung der Absorptionsverhältnisse in einer 7procentigen *Chromalaun*lösung durch Zahlenangabe und graphische Niederlegung bildet den Schlufs der Mittheilung. Spectralanalyse.

C. A. Young (1) veröffentlicht einen Katalog von hellen Linien, die Er auf der 8300′ hoch gelegenen, also von den absorbirenden Einflüssen der Erdatmosphäre grofsentheils befreiten Station Sherman, Wyoming Territory, in dem *Spectrum der Sonnenatmosphäre* hat beobachten können. Aufser den bisher schon in der Sonne nachgewiesenen Elementen fand Er mit Bestimmtheit noch Schwefel, Cerium und Strontium, mit etwas geringerer Wahrscheinlichkeit sind Zink, Erbium, Yttrium, Lanthan und Didym vorhanden. Auch einige Coïncidenzen mit den Spectren von Sauerstoff, Stickstoff und Brom wurden gefunden und eine einzige Linie deutet auf die Anwesenheit von Platin und Iridium hin (2). Sonnenspectrum.

Peslin (3) macht auf die einfachen Verhältnisse auf-

(1) Sill. Am. J. [3] 4, 356. — (2) Weiteres über die Sonne siehe bei Tacchini (Compt. rend. 75, 430) und Secchi (Compt. rend. 75, 749). — (3) Compt. rend. 74, 325.

merksam, in denen die Quadrate der *Wellenlängen der* hauptsächlichsten *Frauenhofer'schen Linien* stehen. Bezeichnet man die reciproke Wellenlänge mit dem eingeklammerten, die Linie bezeichnenden Buchstaben, so ist z. B. $(B)^2 : (F)^2 : (H)^2 := 1 : 2 : 3$; $(F)^2 : (\gamma)^2 = 4 : 5$; $(A)^2 : (D)^2 = 3 : 5$; $(D)^2 : (E)^2 = 4 : 5$; $(E)^2 : (G)^2 = 2 : 3$. Bei anderen Linien stimmt es indessen nur mangelhaft.

Nordlicht-spectrum.

Unter den zahlreichen Beobachtungen des *Nordlichtspectrums* (1) verdient besondere Hervorhebung die Reihe von H. C. Vogel (2), aus dessen sehr genauen Vergleichungen fast zweifellos hervorgeht, dafs das Nordlichtspectrum als ein modificirtes Luftspectrum zu betrachten sei. Die hellste Linie des Nordlichts, sowie eine Reihe weniger heller, stimmend auffallend genau mit Linien des Eisenspectrums überein.

Spectrum des Zodiacallichts.

E. Liais (3) schliefst aus der mangelnden Polarisation und dem continuirlichen Spectrum, dafs das *Zodiacallicht* aus einer Menge fester Körperchen bestehe, die sich um die Sonne bewegen; während Respighi (4) aus gleichzeitigen spectroskopischen Beobachtungen des Nordlichtes und des Zodiacallichtes eine Identität beider für sehr wahrscheinlich hält.

E. S. Holden (5) theilt einige Beobachtungen über *Blitzspectren* mit, die gröfstentheils mit früheren übereinstimmen (6). Einmal jedoch beobachtete Er durch schweren Regen hindurch ein sehr deutliches Spectrum von vier hellen Linien, eine rothe, aufserhalb des gewöhnlich sichtbaren rothen Endes des Spectrums fallende, eine grüne, mit Stich

(1) Von A. v. Oettingen (Pogg. Ann. **146**, 284), Cornu (Compt. rend. **74**, 390), Prazmowski (Compt. rend. **74**, 391), Secchi (Compt. rend. **74**, 583), Piazzi Smyth (Compt. rend. **74**, 597), Holden (Sill. Am. J. [3] **4**, 423; Phil. Mag. [4] **44**, 478). — (2) Pogg. Ann. **146**, 569; N. Arch. ph. nat. **43**, 419. — (3) Compt. rend. **74**, 262. — (4) Compt. rend. **74**, 514. — (5) Sill. Am. J. [3] **4**, 474. — (6) Jahresber. f. 1868, 126; f. 1871, 168.

ins Bläuliche, eine auf der Grenze von Blau und Grün und eine blauviolette.

Von E. Hagenbach (1) liegt eine sehr umfassende Experimentaluntersuchungsreihe über die *Fluorescenz* von 36 theilweise noch nicht untersuchten Substanzen vor. Das Augenmerk war besonders auf drei Punkte gerichtet : die Angabe der Grenzen und Maxima der Fluorescenz, die Ermittelung des Absorptionsspectrums für die fluorescirenden Substanzen und die Spectraluntersuchung des Fluorescenzlichtes. Folgende Stoffe wurden untersucht: 1. Morinthonerdelösung, 2. Naphtalinroth, 3. oxydirtes Brasilin, 4. salpeters. Chrysanilin, 5. Thiomelansäure, 6. Kienrufsauszug, 7. Amid der Phtalsäure, 8. Stechapfelsamenextract, 9. Extract des Samens von Peganum Harmala, 10. Amid der Terephtalsäure, 11. schwefelsaures Chinin, 12. Aesculin, 13. Fraxin, 14. Aufgufs des Griesholzes, 15. Quassiatinctur, 16. Sandelholzextract, 17. Lackmus, 18. Curcumatinctur, 19. Malzzucker, 20. Sandarak, 21. Guayak, 22. Purpurin, 23. Orseille, 24. Safflor, 25. Bichloranthracen, 26. Photen, 27. Petroleum, 28. Bisulfanthrachinon, 29. Flufsspath, 30. Uranglas, 31. salpeters. Uranoxyd, 32. gewöhnliches Glas, 33. Phtaleïn des Resorcins, 34. Fluoranilin, 35. Baryumplatincyanür, 36. Blattgrün. Fluorescenz.

Zusammenstellungen und theoretische Betrachtungen bilden den Schlufs dieser wichtigen Abhandlung, die ein Repertorium der Fluorescenzerscheinungen genannt zu werden verdient. — Die Beobachtungen am *Blattgrün* erfuhren in derselben Abhandlung einige Ergänzungen. Weitere solche giebt L. Schönn (2), welcher fand, dafs in frischem Blattgrün durch Mineralsäuren die Absorptionsstreifen III, IV und V erzeugt werden, welche auch durch Veränderung des Chlorophylls von selbst mit der Zeit ent-

(1) Pogg. Ann. 146, 65, 232, 375, 508; N. Arch. ph. nat. 45, 257; Chem. News 26, 173. — (2) Pogg. Ann. 146, 166; N. Arch. ph. nat. 42, 282.

Fluorescenz. stehen, und daſs durch Säuren eine Aufhellung der Streifen namentlich nach dem violetten Ende hin entsteht. Die Grenzen der so hervorgerufenen Streifen nach dem violetten Ende hin zeigen constante Abstandsdifferenzen.

G. Tschermak (1) beschreibt ein bei Catania aufgefischtes, dem Wiener Museum gehöriges Stück *Bernstein* von sehr bemerkenswerther Fluorescenz. Läſst man directes oder diffuses oder durch gelbes Glas gegangenes Sonnenlicht durch das Stück gehen, so ist es vollkommen durchsichtig und honigfarbig. Dieselbe Klarheit und Durchsichtigkeit bewahrt es für mit Kupferoxydulglas roth gefärbtes und selbst für grünes Licht. In blauem Licht dagegen wird das Stück vollständig trüb, so daſs beim Durchsehen ein feiner gelber Staub im Innern der Masse zu schweben scheint. Im reflectirten weiſsen Licht erscheint gegen einen dunkelen Hintergrund gehalten die Masse trüb, aber von schöner blauer Farbe, gegen einen hellen Hintergrund gehalten erscheinen die dickeren Schichten blau, die dünneren gelb.

H. Morton (2) hat die *Fluorescenzspectren des Anthracens und Chrysogens* mittelst der Methode der Beleuchtung durch ausschlieſslich violettes und ultraviolettes Licht untersucht. Das aus alkoholischer Lösung, welche heiſs dem Sonnenlicht ausgesetzt wurde, erhaltene Anthracen gab ein continuirliches Spectrum. Bei jeder anderen Darstellungsweise erhielt Er ein Spectrum mit 4 bis 6 Banden, welches Er deshalb einem fremden Körper, und zwar dem Chrysogen (3) zuzuschreiben geneigt ist. Solches mit Chrysogen vermischtes Anthracen giebt auch ein charakteristisches Absorptionsspectrum mit zwei stark hervortretenden Absorptionsbändern. Die Lösung dieses Anthracens in Benzol fluorescirt schön blau und giebt ein Fluorescenz- und ein

(1) Mineralog. Mitth. Jan. 1872; Naturforscher, 3. Febr. 1872; N. Arch. ph. nat. 43, 181. — (2) Am. Chemist 3, 81; Chem. News 26, 199, 272. — (3) Jahresber. f. 1868, 403.

Absorptionsspectrum, welche denjenigen des festen Körpers vollkommen analog sind, nur daſs alle Banden gegen das violette Ende hin verschoben sind. Dieselben Eigenschaften zeigt das *Viridin*, welches durch Behandlung mit Benzin, Alkohol und Aether aus dem dicken, zähen, sepiafarbigen Producte gewonnen wird, das bei der Wiederdestillation der Rückstände von der Petroleumraffinirung gegen Schluſs der Operation übergeht und als Schmiermittel bei ganz schweren Maschinentheilen benutzt wird. Der feste krystallisirende Körper ist von grünlich-gelber Farbe und zeigt starke Fluorescenz, von einem dem Anthracen nahestehenden Spectrum. Wie dieses gewöhnliche Anthracen, so zeigte sich auch das Viridin als eine Mischung aus dem *Thallen* mit glänzend grünen Banden im Fluorescenzspectrum und dem *Petrollucen*, einem weiſsen, in Nädelchen krystallisirenden Körper, mit continuirlichem Spectrum. Die Lösungen des Viridins zeigen wie die des Anthracens eine gemeinsame Verschiebung aller Banden nach dem brechbareren Ende und die dunkeln Banden ihres Absorptionsspectrums entsprechen genau den hellen der Fluorescenz. (Im oxalsauren Uranoxydul werden die Absorptionsbänder durch Lösung nach dem rothen Ende hin verschoben.) Kleine Unterschiede in der Behandlungsweise beeinflussen indessen stark die Spectralerscheinung. — Mischt man das vorschriftsmäſsig bereitete Thallen mit Damarlack, so erhält man einen Firniſs, der den damit bestrichenen Flächen dieselben Eigenschaften ertheilt wie phosphors. Uranoxyd und Baryumplatincyanid, d. h. ein darauf geworfenes Sonnenspectrum läſst sich bei Anwendung von Quarzlinsen weit in das Ultraviolett hinein mit allen Fraunhofer'schen Linien sichtbar machen und zwar in schönem grünem Licht. Beleuchtet man so bestrichene Stellen mittels intensiver durch Kobaltglas gegangener Lichtstrahlen, so sehen diese Stellen wie selbstleuchtend aus. Auch das Thallen kann durch Einwirkung des directen Sonnenlichtes in einen Körper mit continuirlichem Spectrum, das Petrol-

Fluorescenz.

lucen, übergeführt werden, welch letzteres auch direct aus dem heifsen Auszug der Muttersubstanz unter Sonnenbestrahlung erhalten wird; so dafs also Petrollucen und Thallen genau in demselben Verhältnifs zu einander stehen, wie eigentliches Anthracen und Chrysogen.

Phosphorescenz. E. Becquerel (1) hat *das von phosphorescirenden Uranverbindungen ausgesandte Licht* spectroskopisch untersucht. Die Versuche wurden theilweise mittelst des Phosphoroskops (2) ausgeführt, bei vielen Verbindungen aber, wo die Dauer des Nachleuchtens zu kurz war, wurde der Körper durch ausschliefslich violettes und ultraviolettes Licht beleuchtet und sein Fluorescenzspectrum analysirt, welches bei länger nachleuchtenden Körpern mit dem im Phosphoroskop gesehenen übereinstimmte. — Die bis jetzt untersuchten Verbindungen des Uranoxyduls, das Chlorür und das Sulfat, geben kein merkliches eigenes Licht aus. Von den Verbindungen des Oxyds dagegen phosphoresciren die meisten und geben dann fast alle eine Reihe von 5 bis 7 hellen und dunkeln Bandengruppen in der Gegend zwischen C und F. Die Anordnung innerhalb jeder einzelnen Gruppe wird vorzugsweise durch die in der Verbindung enthaltenen Säuren bedingt und ist sehr verschieden. In den Doppelsalzen derselben Klasse, z. B. in den schwefels. Salzen und Doppelsalzen, ist die Anordnung in jeder Gruppe dieselbe, nur der Brechungsindex der entsprechenden hellen und dunkeln Streifen ändert sich bald nach der einen, bald nach der andern Seite. In jedem einzelnen Spectrum wächst der Abstand zwischen entsprechenden Lichtmaximis oder -minimis der aufeinanderfolgenden Gruppen mit der Brechbarkeit. Die Differenzen der zugehörigen Wellenlängen dividirt durch das Quadrat der mittleren Wellenlänge geben Quotienten, welche für

(1) Compt. rend. **75**, 296; Ann. chim. phys. [4] **27**, 539. — (2) E. Becquerel, La lumière, ses causes et ses effets **1**, 249, 334, 378; Ann. chim. phys. [3] **57**, 101 (1859).

alle Uranverbindungen nahezu gleich sind. Dagegen liefs sich kein einfacher Zusammenhang zwischen den Wellenlängen homologer Streifen derselben Gruppe in verschiedenen Verbindungen mit deren chemischer Zusammensetzung auffinden. — Bei Anwendung der Methode directer Beleuchtung durch violettes und ultraviolettes Licht bemerkt man im brechbaren Theile des Spectrums noch weitere Absorptionsstreifengruppen, die bei verschiedenen Verbindungen verschieden sind und in der Anordnung mit denen im weniger brechbaren Theil übereinzustimmen, gleichsam ihre Fortsetzung zu bilden scheinen.

F. W. Krecke (1) hat in einer umfangreichen Abhandlung die *Beziehungen der Drehungsfähigkeiten zur chemischen Zusammensetzung* bei solchen organischen Körpern untersucht, deren Drehungsvermögen von der Einwirkung der einzelnen Moleküle auf das Licht abhängt, die also das Drehungsvermögen im festen, geschmolzenen und gelösten Zustand besitzen. Diese Klasse von Körpern umfafst ausschliefslich Kohlenwasserstoffverbindungen, aber solche von sehr verschiedener Structur. Die Untersuchung erstreckt sich über folgende Gruppen : a) Kohlehydrate (Glukose, Rohrzucker, Dextrin u. s. w.), b) Glukoside (Salicin, Populin, Amygdalin u. s. w.), c) Kohlenwasserstoffe und ähnliche Körper (Terpentinöl, Citronenöl, Campher u. s. w., d) Säuren (Weinsäure, Aepfelsäure u. s. w.), e) Amylalkohol, f) Alkaloïde (Chinin, Cinchonin, Strychnin u. s. w.), g) Gallenbestandtheile (Cholesterin, Cholalsäure u. s. w.), h) eiweifsähnliche Körper von meist unbekannter chemischer Constitution, alle links drehend. Das *specifische Drehungsvermögen* eines Körpers wird, abweichend von der inconsequenten Biot'schen Definition, bestimmt durch die Gleichung : Circularpolarisation.

$$\mu = \frac{\varrho m}{\delta c l},$$

(1) Arch. néerland. 6, 354; ausführl. Ausz. J. pr. Chem. [2] 5, 6.

Circular-Polarisation. worin ϱ der beobachtete Drehungswinkel der Polarisationsebene eines Lichtstrahls ist, der eine Lösung des drehenden Körpers von der Concentration c und der Dichte δ auf eine Länge von l mm durchläuft; m ist das Moleculargewicht des circularpolarisirenden Körpers. Für diese Gröſse μ ergaben sich nun zwei sehr einfache, durch zahlreiche Versuche meist mit groſser Annäherung bewährt gefundene Gesetze: 1) Wenn ein optisch activer Körper mit einem inactiven eine Verbindung eingeht, oder wenn er durch chemische Agentien modificirt wird, so bleibt das moleculare Drehungsvermögen entweder ungeändert oder es wird zu einem einfachen Multiplum von dem der Muttersubstanz. 2) Isomere Körper besitzen molekulare Drehungsvermögen, welche Multipla einer und derselben Zahl sind. — Man kann sich dieses Gesetz erklären, wenn man aus jeder Körpergruppe den stärkst drehenden Körper auswählt und annimmt, daſs alle übrigen der Gruppe aus ihm und einem zweiten bekannten oder supponirten, eben so stark nach der entgegengesetzten Seite drehenden in verschiedenen einfachen Proportionen zusammengesetzt seien.

Derselbe hat ferner (1) den *Einfluſs der Temperatur auf das Drehungsvermögen der Weinsäure* und weinsauren Salze untersucht. Seine Resultate, die bei gleichen Versuchsbedingungen mit denen von Arndtsen (2) gut übereinstimmen, sind hauptsächlich folgende: 1) das specifische Drehungsvermögen, welches unter Beibehaltung obiger Bezeichnungen, mit der alleinigen Aenderung, daſs hier λ die in *Decimetern* ausgedrückte Länge der Flüssigkeitssäule (also $l = 100\lambda$) bezeichnet, als $= \frac{\varrho}{\delta\lambda}$ definirt wird, wächst bei der Weinsäure mit der Temperatur für alle Strahlen des Spectrums, aber bei verschieden concentrirten Lösun-

(1) Arch. néerland. 7, 97. — (2) Jahresber. f. 1858, 48.

gen in sehr verschiedenem Maafse. Ist der Werth für 0° = 1, so ist er bei 100° für die Strahlen Circular-polarisation.

	C	D	E	b	F
bei 50 Proc. Weinsäure =	2·8	2·5	2·7	3·1	3·4
„ 40 „ „ =	3·2	3·2	3·0	—	3·2

Im letzten Falle bleibt er also für die verschiedenen Farben fast constant, im ersten wächst er mit der Brechbarkeit. 2) Bei der 50procentigen Lösung liegt der Strahl, dessen Polarisationsebene am meisten gedreht wird, bei 0° zwischen D und E, bei 25° dicht bei E, bei 50° und höheren Temperaturen schon so weit gegen Violett, dafs er aufserhalb des beobachteten Spectraltheils fiel. Bei der 40procentigen Lösung nimmt die Drehung mit der Brechbarkeit zu. Jene der Weinsäure eigenthümliche Unregelmäfsigkeit, die grünen Strahlen stärker zu drehen als die mehr und die weniger brechbaren, verschwindet also mit Erhöhung der Temperatur und mit fortgesetzter Verdünnung. 3) Das Product des spec. Drehungsvermögens in das Quadrat der Wellenlänge, welches nach dem Biot'schen Gesetz constant sein sollte, nimmt vom Roth zum Violett ab. 4) Weinsaures Kali, Natron, Ammoniak, Seignettesalz und Brechweinstein folgen den Biot'schen Gesetzen; ihr Drehungsvermögen vermehrt oder vermindert sich in verschiedenem Grade mit der Temperatur. 5) Das *molekulare* Drehungsvermögen der Salze mit Ausnahme des Brechweinsteins ist annähernd das Dreifache von dem der Weinsäure im verdünnten Zustand. 6) In den untersuchten Salzen hat das Product aus dem spec. Drehungsvermögen in das Quadrat der Wellenlänge ein Maximum für die gelben oder grünen Strahlen.

Eine Untersuchung des *Mannits und Nitromannits* von demselben Autor (1) ergab folgende Resultate : 1) Der optisch inactive Mannit verwandelt sich

(1) Arch. néerland. 7, 202.

Circular-polarisation. unter dem Einflufs einer Mischung von Schwefel- und Salpetersäure in activen Nitromannit. 2) Der optisch active Nitromannit geht unter der Einwirkung von Schwefelammonium in inactiven Mannit über. 3) Der active Traubenzucker wird durch Natriumamalgam oder durch platinisirtes Magnesium in inactiven Mannit übergeführt. 4) Der so erhaltene Mannit wird durch dieselbe Behandlung, wie der aus der Manna gewonnene in activen Nitromannit verwandelt. Das spec. Rotationsvermögen dieses Körpers ist einmal = 68°·023, das anderemal = 68°·69 gefunden. Aus ersterer Zahl folgt das molekulare Drehungsvermögen 307°·46.

Unorganische Chemie.

Vorlesungsversuche. Diffusion.

F. Fischer (1) demonstrirt das spec. Gewicht der Gase durch ihr Diffusionsvermögen und beschreibt einen hierzu verwendbaren Apparat. Auch hat Er (2) einen Apparat zur Demonstration der Kraft, mit der die Diffusion durch poröse Scheidewände vor sich geht, construirt.

Molekulargewicht und Dampfraum.

Um in Vorlesungen zu zeigen, dafs den Molekulargewichten gleiche Dampfräume entsprechen, bringt H. Landolt (3) in 6 mit Quecksilber gefüllte 750 mm lange gleich weite Glasröhren, welche mit ihrem unteren Ende in Quecksilber eintauchen, 1) 18 mg $H_2\Theta$, 2) 137·5 mg PCl_3, 3) 119·5 mg $ƟHCl_3$, 4) 46 mg $Ɵ_2H_5(\Theta H)$, 5) 88 mg $Ɵ_2H_3\Theta$. $\Theta Ɵ_2H_5$, 6) 44 mg $Ɵ_2H_3\Theta$. ΘC_2H_5. Sobald diese Röhren durch Wasserdampf erhitzt werden, sinkt erst das Quecksilber je nach den Dampftensionen der Substanzen sehr ungleich rasch, aber bald stellt sich gleicher Stand ein, ausgenommen im sechsten Rohr, wo das Gasvolum bedeutend geringer bleibt.

Thermoanalysator.

E. Mulder (4) hat einen Thermoanalysator con-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 265. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 264. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 499; vgl. auch diesen Bericht S. 47. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 1078.

struirt, der die Anwendung von Elektricität zu volumetrischen Vorlesungsversuchen ersetzen und aufserdem auch zu genauen volumetrischen Analysen verwendbar sein soll.

Wasserelektrolyse.

C. J. Woodward (1) beschreibt eine Abänderung von A. W. Hofmann's Apparat zur Elektrolyse des Wassers.

Diamantverbrennung.

Um die Verbrennung des Diamants oder Graphits in Vorlesungen zu demonstriren, bringt C. J. Woodward (2) diese Substanzen auf ein Platinblech, das durch Messingstreifen in einem ein l fassenden Kolben befestigt ist. Dieser Kolben ist mit einer Wasserflasche, welche Kalkwasser enthält, verbunden und steht mit einem Sauerstoffreservoir in Verbindung. Nach der Füllung des Kolbens mit Sauerstoff werden die Messingstreifen mit den Polen einer kräftigen galvanischen Batterie verbunden. Der Diamant resp. Graphit verbrennt dann und die gebildete Kohlensäure trübt nun das Kalkwasser.

F. Prime (3) findet es zweckmäfsiger, hierbei statt der Messingstreifen Kupferdrähte und statt des Platinblechs Platindrahtnetz anzuwenden. Auch nimmt Er statt Kalkwasser Barytwasser.

Sauerstoff als Lebensluft.

W. Müller (4) beschreibt ein *Käfereudiometer*, um die Eigenschaft des Sauerstoffs als Lebensluft zu demonstriren. In eine einfache Glasröhre, welche in der Art eines gewöhnlichen Eudiometers getheilt ist, wird der Käfer vermittelst eines kreisförmig geschnittenen Stückes Drahtnetz eingesperrt. Letzteres ist durch einen gebogenen federnden Messingstreifen, welcher aufserdem einen kleinen Eimer mit Kalkhydrat, zur Entfernung der gebildeten Kohlensäure trägt, festgehalten. Die Glasröhre wurde gewöhnlich durch Wasser abgesperrt und am Steigen desselben der Verbrauch des Sauerstoffs erkannt. Soll der

(1) Chem. News **26**, 97. — (2) Chem. News **25**, 127; Am. Chemist 1872, **2**, 454. — (3) Am. Chemist 1872, **3**, 64. — (4) Pogg. Ann. **145**, 455.

Käfer während des Athmens im Wasser sich aufhalten, so mufs man durch Aufsetzen der Eudiometerröhre auf den Boden des Wassergefäfses sein Entweichen verhindern. Bei Anwendung von 66·6 cbcm atmosphärischer Luft wurde nach 72 Stunden eine Volumverringerung von 20·88 Proc. gefunden. Der Sauerstoff war also vollständig aufgenommen, indem nach dem Ergebnifs von 26 Analysen Bunsen (1) den Sauerstoffgehalt der Luft zwischen den Grenzen 20·84 und 20·97 schwankend fand. — Der Käfer zeigte sich ganz regungslos, 12 Stunden später bewegten sich einzelne Glieder, und nach zwei Tagen frafs er gierig an einem Regenwurm, mit dem er behend im Wasser herumschwamm. — Man wendet am besten den gemeinen Gelbrand (Dyticus marginalis), einen kleineren Schwimmkäfer Acilius sulcatus und einen Laubkäfer Carabus granulatus an. — Diese Versuche wurden in der ersten Hälfte des Octobers angestellt; bei Wiederholung derselben im Monat Juni blieb viel mehr Gas übrig und mehrmals starben die Käfer, bevor noch das Volum des Gases als ein constantes erkannt werden konnte. Sauerstoff als Lebensluft.

Um zu demonstriren, dafs das Sieden des Wassers nur dann regelmäfsig stattfindet, wenn dasselbe Luft enthält, bringt F. Marco (2) in ein geeignetes mit Wasser gefülltes Gefäfs eine Thermometerröhre, deren Kugel unten zerbrochen ist, so dafs sie einen Trichter mit zackigem Rande bildet. Beim Sieden des Wassers entwickeln sich dann von diesem Trichter aus, welcher den Boden des Siedegefäfses berühren mufs, continuirlich Dampfblasen. Regelmäfsiges Sieden.

G. Krebs (3) macht darauf aufmerksam, dafs man nur dann beim Ausathmen in Kalkwasser einen starken weifsen Niederschlag erhält, wenn man tief Athem holt, die Nachweis der CO_2 in ausgeathmeter Luft.

(1) Gasometrische Methoden 1857, 77. — (2) Am. Chemist 1872, 3, 88; N. Arch. ph. nat. [2] 43, 279. — (3) Pogg. Ann. 145, 495.

Nase zuhält und dann in das Kalkwasser bläst. Hält man die Nase nicht zu, so entweicht der gröfste Theil der aus den Lungen kommenden Kohlensäure durch die Nase.

Allgemeines. Chemischer Werth der Elemente.

A. Michaelis (1) hat Betrachtungen über den chemischen Werth der Elemente angestellt. Er versteht unter chemischem Werth die Anzahl der Anziehungsrichtungen eines Atoms und unterscheidet davon die Intensität dieser Richtungen, deren Summe die Affinität eines Elements ausmacht. Er hält es nicht für wahrscheinlich, dafs die Intensitäten der Anziehungsrichtungen untereinander gleich sind, vielmehr sei es der allgemeine Fall, dafs sie von einander verschieden sind. Durch diese Verschiedenheit und dadurch, dafs die Atome der Elemente zunächst zu Molekülen verbunden sind, erklärt Er dann die anscheinend wechselnde Valenz der Elemente. So habe z. B. der Phosphor drei starke und zwei schwache Intensitäten der fünf Anziehungsrichtungen. Letztere seien noch im Stande das Chlormolekül zu trennen, deshalb gehe PCl_3 in einer Chloratmosphäre in PCl_5 über, sie vermöchten dagegen das beständigere Sauerstoffmolekül nicht zu trennen, deshalb sei PCl_3 bei einer Luft- oder Sauerstoffumgebung beständig. Der Phosphor sei also immer fünfwerthig, weil aber einige Intensitäten unter gewissen Umständen die molekularen Widerstände nicht zu überwinden vermögen, erscheine er auch in einigen Verbindungen dreiwerthig.

Molekülverbindungen in Lösungen.

Ed. Schaer (2) spricht über Molekülverbindungen, welche sich beim Lösen verschiedener Substanzen bei Gegenwart eines dritten Körpers bilden und über die Natur der Lösungen. Beim Zusammentreffen einer Substanz mit zwei

(1) Ann. Chem. Pharm. **164**, 9. — (2) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. **21**, 528.

nicht mischbaren Lösungsmitteln scheint die Annahme berechtigt, dafs unter allen Umständen eine Vertheilung der betreffenden Materie in die zwei Flüssigkeiten stattfinden mufs und dafs eine solche Vertheilung in quantitativer Hinsicht sowohl von dem Lösungsvermögen, als von dem Mengenverhältnifs der beiden verwendeten Lösungsmittel in gesetzmäfsiger Weise abhängen wird. Diesem steht entgegen, dafs sich einer wässerigen Jodlösung durch Chlor, Schwefelkohlenstoff, Benzol jede nachweisbare Menge Jod entziehen läfst. Es bleibt hier nichts anderes übrig, als anzunehmen, dafs unsere Mittel (Jodstärkereaction) nicht fein genug sind, um die in Wasser noch gelöste sehr kleine Menge Jod nachzuweisen. Verstärkt man die Anziehung der Wassermoleküle zu den Jodmolekülen dadurch, dafs man Jodkalium, Eisenjodür u. s. w. zu dem Jodwasser hinzusetzt, so bleibt nun beim Behandeln mit Chloroform noch deutlich Jod in wässeriger Lösung. Bei Zusatz von Spuren eines Jodsalzes gelingt es allerdings noch alles für unsere dermaligen Reagentien nachweisbare Jod zu eliminiren. Hierbei ist noch zu erwähnen, dafs bei Zusatz merklicher Mengen Haloïdsalz das Jod sich nicht mehr mit violetter, sondern mit rothbrauner Farbe in Chloroform oder Schwefelkohlenstoff löst. Auch wird die Farbe der wässerigen Jodlösung beim Vermischen mit Jodwasserstoffsäure oder löslichen Jodsalzen merklich heller. Alles dieses spricht nach Schaer dafür, dafs beim Zusammentreffen von Jodwasserstoff und löslichen Jodsalzen mit Jod in wässeriger Lösung die Bildung von Molekülverbindungen stattfindet. Die löslichen Brom- und Chlorsalze, sowie Brom- und Chlorwasserstoff haben eine den Jodüren ähnliche, wenn auch viel geringere Wirkung auf das Verhalten des Jodwassers. F. Schönbein hat schon gezeigt, dafs bei Vermengung von Quecksilberchlorid, namentlich aber von salpeters. und essigs. Quecksilberoxyd mit wässeriger Jodlösung eine eigenthümliche Bindung durch das Quecksilber stattfindet, die ihrem Wesen nach jedenfalls in die Kate-

Molekülverbindungen in Lösungen.

Molekülverbindungen in Lösungen.

gorie der Molekülverbindungen gehört. Es wird unter diesen Umständen Farbe und Geruch des Jodwassers, sowie die Wirkung auf Jodamylum aufgehoben. Alle die Eigenschaften des freien Jods erscheinen jedoch wieder, wenn der Lösung die Wasserstoffsäuren oder die löslichen Salze des Jods hinzugefügt werden. Nach Schaer läfst sich auch durch Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff erst nach Zusatz der eben genannten Substanzen das Jod in einer Quecksilber enthaltenden Lösung nachweisen. Ein gleiches Verhalten zeigt auch das Brom- und Chlorwasser. Die lockere molekulare Verbindung von Jod, Brom und Chlor mit Quecksilberoxydsalzen bleibt jedoch nur während einer relativ kurzen Zeit bestehen, indem dann Quecksilberjodid, -bromid oder -chlorid gebildet ist. Auch kurze Zeit nach dem Eintragen von Jod in ätzende Alkalien läfst sich durch Zusatz von Jodalkalien durch Chloroform u. s. w. noch freies Jod nachweisen. Es entstehen also auch hier zuerst Molekülverbindungen. Es sei noch hinzugefügt, dafs bei diesen Bindungen des Jods, Broms und Chlors das Jod durch Jod-, Brom- und Chlorsalze, das Brom nur durch Brom- und Chlorsalze und endlich das Chlor nur durch Chlorsalze in den Lösungszustand versetzt wird, in welchem es die Reactionen des freien Haloïds zeigt.

Krystallographisch-chemische Untersuchungen.

H. Topsoë (1) hat Seine krystallographisch-chemischen Untersuchungen fortgesetzt. Er berichtet über folgende Salze: *Schwefelsaures Beryllium* $BeS\Theta_4 + 4 H_2\Theta$. *Tetragonal* : a : c = 1 : 0·9461. Beobachtete Formen 011. (110). Spec. Gewicht der Krystalle 1·725. *Selens. Beryllium* $BeSe\Theta_4 + 4 H_2\Theta$. Rhombisch : a : b : c = 1 : 0·9602 : 0·90275. Beobachtete Formen : (011) . (101) (021) . (111) . (001). Diese beiden Salze bilden bei langsamem Verdunsten der gemischten Lösungen isomorphe Mischungen, welche in den tetragonalen Formen des schwefelsauren Salzes krystallisiren,

(1) N. Arch. ph. nat. 45, 76; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 66, 5.

wenn sie auf 1 Atom Selensäure 7·33 Atome oder mehr Schwefelsäure enthalten. Im anderen Fall erscheinen sie rhombisch. *Schwefels. Platindiamin* $N_4H_{12}PtS\Theta_4$. Tetragonal : a : c = 1 : 1·0250. Beobachtete Formen : (111). (001).(113) (201). *Selens. Ammonium* $(NH_4)_2Se\Theta_4$. Monoklinisch : a : b : c = 1·2065 : 1·1903, ac = 64°27'. Beobachtete Formen : (001).(100).(10$\bar{2}$).(011).(111).($\bar{1}$11). Das Salz hat die nämliche Zusammensetzung, wie das von V. Lang (1) beschriebene rhombische, mit dem schwefelsauren Ammoniak isomorphe Salz, mit welchem es in Hinsicht auf die krystallographischen Eigenschaften in gar keiner Beziehung steht. Spec. Gew. der Krystalle : 2·162 bis 2·192. *Unterschwefels. Calcium* $CaS_2\Theta_6 + 4\,H_2\Theta$. Rhomboëdrisch. Spec. Gew. 2·180. *Unterschwefels. Mangan* $MnS_2\Theta_6 + 6\,H_2\Theta$. Triklinisch : a : b : c = 0·6734 : 0·9704 : 1. Spec. Gew. 1·757. *Unterschwefels. Magnesium* $MgS_2\Theta_6 + 6\,H_2\Theta$. Triklinisch : a : b : c = 0·6898 : 0·9858 : 1. Beobachtete Formen : (110).($\bar{1}$10).(010) (001).(1$\bar{1}$2). ($\bar{1}$12). Spec. Gew. 1·666. *Unterschwefels. Nickel* $NiS_2\Theta_6 + 6\,H_2\Theta$. Triklinisch : a : b : c = 0·6842 : 0·9819 : 1. Beobachtete Formen : (110). ($\bar{1}$10).(010).(101).(011).(0$\bar{1}$1). ($\bar{1}$12). $\bar{1}$12). Spec. Gew. 1·908 *Unterschwefels. Zink* $ZnS_2\Theta_6 + 6\,H_2\Theta$. Triklinisch. Spec. Gew. 1·915. *Unterschwefels. Cadmium* $CdS_2\Theta_6 + 6\,H_2\Theta$. Triklinisch : a : b : c = 1 : 0·8315 : 0·8146. Beobachtete Formen : (100).(001). (010).(110) ($\bar{2}\bar{1}$1) (0$\bar{1}$1). Dieses Salz scheint nicht mit denen des Magnesiums, Mangans u. s. w. isomorph zu sein. Spec. Gew. 2·272. *Unterschwefels. Eisen* $FeS_2\Theta_6 + 7\,H_2\Theta$. Triklinisch : a : b : c = 1 : 0·4498 : 0·4243. Beobachtete Formen : (100). (110). (010) .(001). ($\bar{1}$01). ($\bar{2}$01). (0$\bar{1}$1). (2$\bar{1}$1). (011). Spec. Gew. 1·875. *Unterschwefels. Kobalt* $CoS_2\Theta_6 + 8\,H_2\Theta$. Triklinisch : a : b : c = 1 : 0·8682 : 0·9748. Beobachtete Formen : (001). (100). (010). (1$\bar{1}$0). (1$\bar{1}$1). Spec. Gew. 1·8155. *Arsens.*

Krystallographisch-chemische Untersuchungen.

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 45, 109.

Krystallographisch-chemische Untersuchungen.

Kalium $KH_2As\Theta_4$. Tetragonal : a : c = 1 : 0·6633. Beobachtete Formen : (110) . (111) . (551). Spec. Gew. 2·862. *Arsens. Ammonium* $NH_4H_2As\Theta_4$. Tetragonal : a : c = 1 : 0·7096. Beobachtete Formen : (110) . (111). Spec. Gew. 2·308. *Chlors. Strontium* $SrCl_2\Theta_6$. Rhombisch, hemimorph: a : b : c = 1 : 0·9174 : 0·6003. Beobachtete Formen (111) . (110) . (311). *Broms. Kupfer* $CuBr_2\Theta_6 + 6\,H_2\Theta$. Regulär. Spec. Gew. 2·583. *Broms. Cadmium* $CdBr_2\Theta_6 + 2\,H_2\Theta$. Rhombisch : a : b : c = 1 : 0·98845 : 0·7392. Beobachtete Formen : (100) . (110) . (120) . (320) . (011) . (101) . (201) . (001) . (111) . (121) . (122). Spec. Gew. 3·758. *Basisch-chlors. Quecksilber* $HgCl_2\Theta_6 . Hg\Theta + H_2\Theta$. Rhombisch : a : b : c = 1 : 0·7974 : 0·64595. Beobachtete Formen : (010) . (110) . (100) . (011) . (031) . (111) . (001). Spec. Gew. 5.150 (annähernd). *Basisch-broms. Quecksilber* $HgBr_2\Theta_6 . Hg\Theta + H_2\Theta$. Rhombisch : a : b : c = 1 : 0·7997 : 0·6278. Beobachtete Formen : (010) . (110) . (011) . (012) . (100) . (111). Spec. Gew. 5·815. *Antimonchlorür* $SbCl_3$. Rhombisch : a : b : c = 1 : 0·945 : 0·643. Beobachtete Formen : (011) . (101). *Kobaltidcyankalium* $CoCy_6K_3$. Monoklinisch : a : b : c = 1·2861 : 1 : 0·8093, ac = 89°43·5. Beobachtete Formen : (110) . 100) . ($\bar{1}$22) . (322) . (011) . ($\bar{7}$44) . (722)? ($\bar{9}$88)?

Elektricität gegen Gase.

C. Brodie (1) hat eine Untersuchung über die Einwirkung von Elektricität auf Gase mitgetheilt. Er kömmt zu dem Schlufs, dafs die Annahme, Ozon sei Θ_3, hinreichend und nothwendig sei, um die Eigenschaften desselben zu erklären.

Wasserstoff. Activer Wasserstoff.

Nach Chabrier (2) nimmt Wasserstoff unter dem Einflufs der Elektricität *active* Eigenschaften an. Er ver-

(1) Lond. R. Soc. Proc. 20, 472. — (2) Compt. rend. 75, 484.

einigt sich dann mit Stickstoff zu Ammoniak, reducirt Silberoxyd zu metallischem Silber und scheint eine flüssige, aber sehr unbeständige Verbindung mit letzterem einzugehen. Der von Chabrier verwendete Apparat war ein „ozoniseur“ von Houzeau (1), welcher von einem Glasrohr umgeben war.

Wasser.

F. Chandler (2) hat eine populäre Besprechung der Eigenschaften und der Zusammensetzung verschiedener Wasser veröffentlicht.

Veränderung von Trinkwasser.

Gelegentlich der Untersuchung einiger Trinkwässer von Breslau fand J. Müller (3), daſs, als diese Wasser in offenen, nur mit der Glasplatte lose verschlossenen Gefäſsen dem Sonnenschein ausgesetzt wurden, sich zahlreiche Organismen bildeten. Die Wasser wurden meist zuerst trüb, setzten nach und nach immermehr grüne, resp. braune Substanzen am Boden ab, bis endlich die Vermehrung derselben aufhörte und das über dem Bodensatz befindliche Wasser wieder völlig klar wurde. Hierbei wurde beobachtet, daſs in den an Ammoniak reichen Wassern die angeführte Veränderung zuerst sichtbar wurde. Das erste Wasser, das so gut wie frei von Ammoniak war, zeigte nur Bildung von Diatomeen mit braunem Inhalt; bei dem zweiten Wasser, das in 1 l 0·00087 g NH_3 enthielt, waren neben Mengen von Diatomeen auch grüne Protococcusarten; bei dem dritten Wasser, das in 1 l 0·0053 g NH_3 ergab, war die Bildung der grünen Alge eine ganz bedeutende. Als verschiedene Flaschen mit chemisch reinem destillirtem Wasser, in welches, dem Gehalt der Trinkwasser angemessen, in die eine Flasche salpeters. Ammoniak, in die andere salpeters. Kali, in die dritte kohlens. Ammoniak, in die vierte phosphors. Natron und in die fünfte Chlornatrium gebracht waren, dem Sonnenlichte ausgesetzt wur-

(1) Vgl. diesen Bericht S. 126. — (2) Am. Chemist 3, 259, 281 u. 321. — (3) Arch. Pharm. [2] 149, 27 und [3] 1, 385; vgl. Pasteur, Jahresber. f. 1861, 159.

den, erfolgte keinerlei Bildung von Organismen, auch dann nicht, als in jede Flasche noch etwas kohlensaurer Kalk gelöst in Kohlensäure hinzugesetzt wurde. Die in der Luft enthaltenen Sporen hatten also in den Wassern keinen keimfähigen Boden gefunden. — In Bezug auf das Reinigen von Wasser durch Kohlenfilter bemerkt Müller, daſs durch dieselben nur grobe mechanische Verunreinigungen, wie Sand, Lehm u. s. w. und bei noch nicht langem Gebrauch wohl auch etwa vorhandener fauler Geruch entfernt, nimmermehr aber contagiöse Stoffe hinweggenommen würden.

Reinigung von Wasser.

Zur Entfernung von organischen Substanzen aus Wasser schlägt G. Dragendorff (1) einen Zusatz von Liquor ferri dialysati vor. Durch das sich ausscheidende Eisenoxydhydrat werden die suspendirten organischen Substanzen und ein Theil der gelösten mit niedergerissen; zur gänzlichen Entfernung der letzteren ist aber eine groſse Menge der Eisenlösung nöthig.

Kieselsäurereiche Wasser.

E. Nicholson (2) giebt an, daſs die Wasser in Indien verhältniſsmäſsig reich an Kieselsäure sind. Viele enthalten 8 bis 10 cg, einige 16 cg per l. Die Kieselsäure ist hier an Natrium, Magnesium und Aluminium gebunden.

Wasserstoffsuperoxyd.

P. Thenard (3) theilt mit, daſs wenn man übermangansaures Kali und Wasserstoffsuperoxyd bei niedriger Temperatur aufeinander wirken lasse, sich das übermangansaure Kali zwar entfärbt, sich aber kein Sauerstoff entwickelt. Erst wenn die Mischung gewöhnliche Temperatur angenommen entweicht der Sauerstoff.

Ozon. Bildung und Darstellung.

A. Houzeau (4) hat auf Grundlage Seiner früheren Untersuchungen (5) einen Apparat zur Darstellung von Ozon construirt, welcher schon S. 126 dieses Berichtes beschrieben ist.

(1) Pharm. J. Trans. [3] 2, 1049. — (2) Chem. News 25, 171. — (3) Compt. rend. 75, 177. — (4) Compt. rend. 74, 256. — (5) Jahresber. f. 1870, 221.

W. Wright (1) wendet zur Darstellung von Ozon *die Holz'sche Inductions-Elektrisirmaschine* an. Eine Glasröhre von ungefähr 20 cm Länge und 2·5 cm innerem Durchmesser ist an beiden Enden mit durchbohrten Korken verschlossen, welche zum Schutz an der innern Seite mit einem Ueberzuge von Cement versehen sind. Durch diese Korke gehen Glasröhren, an welche seitliche Röhren angeschmolzen sind und durch deren Längsaxe dicke Kupferdrähte hindurchgehen. Letztere sind beweglich, so daſs ihre inneren Enden einander genähert oder von einander entfernt werden können. Der eine ist an seinem inneren Ende mit einer Kugel, der andere mit einer an den Kanten abgerundeten Scheibe senkrecht zur Axe der Röhre versehen, deren Peripherie 2 oder 3 mm von der Röhrenwandung entfernt ist. Man leitet nun durch die Seitenröhren einen Strom von Luft oder Sauerstoff, verbindet den Draht, welcher die Scheibe an seinem Ende trägt, mit dem negativen, den andern mit dem positiven Pol und entfernt die Enden dieser Drähte so weit von einander, daſs die sogenannte dunkle Entladung eintritt. Bei Anwendung von Sauerstoff muſs die Entfernung der Elektroden eine gröſsere sein als bei Luft. Bildung und Darstellung von Ozon.

A. Boillot (2) bedient sich zur Darstellung von Ozon *der Kohle als Conductor* der Elektricität. Man kann dazu Kokes oder besser Retortenkohle, wie sie zur Erzeugung des elektrischen Lichtes dient, anwenden. Man nimmt ein Glasrohr von 40 cm Länge und 13 mm innerem Durchmesser, schiebt durch dieses ein anderes von 45 cm Länge und 10 mm innerem Durchmesser und füllt den Zwischenraum mit fein gepulverter Retortenkohle aus. In das engere Rohr bringt man grob zerstoſsene Kohle, leitet einen Strom von Sauerstoff durch dasselbe und verbindet

(1) Sill. Am. J. [3] 4, 26 u. 29; Phil. Mag. [4] 44, 156; Chem. News 26, 113. — (2) Compt. rend. 75, 214 u. 1712.

die Pole eines Ruhmkorff'schen Inductionsapparates mit den beiden Kohlenschichten. Man erhält so 0·04092 bis 0·046 g Ozon per 1 Sauerstoff.

H. Croft (1) hat beobachtet, dafs wenn *syrupdicke Jodsäure* über Schwefelsäure verdunstet wird, im Moment der Krystallisation der ersteren sich Ozon bildet.

Ch. Th. Kingzett (2) giebt an, dafs Sauerstoff, welcher durch Erhitzen von Quecksilberoxyd, durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Kaliumdichromat oder auf übermangansaures Kali, durch Erhitzen von künstlichem oder natürlichem Mangansuperoxyd erhalten sei, allemal die Eigenschaft habe, Jodkaliumstärkepapier zu bläuen, daher wahrscheinlich Ozon enthalte. Der Sauerstoff war immer durch Waschen mit Kalilauge von etwa anhängenden Oxyden des Stickstoffs befreit.

Ozonbildung durch Wasserverdunstung.

E. v. Gorup-Besanez (3) hat nachgewiesen, dafs in der *Nähe von Gradirhäusern* die Luft stets eine ozonreichere ist. Es hat diefs seinen Grund nicht in einer specifischen Ursache, sondern es wird ganz allgemein bei jeder hoch gesteigerten Wasserverdunstung Ozon gebildet. Es kann diefs sehr gut vermittelst der reichliche Wassermengen verstäubenden sogenannten Rieselständer, wie sie zur Berieselung der Rasenplätze in botanischen Gärten dienen, nachgewiesen werden. Gorup-Besanez befestigte dazu an einem Arm des Rieselständers einen Trichter, in welchem sich ein Jodkaliumstärkepapier und ein sehr empfindliches Lackmuspapier befand; an dem anderen Arm einen Trichter mit Thalliumpapier (4). Zur Controle waren eben

(1) Chem. News **25**, 87; Am. Chemist 1872, **2**, 451; Phil. Mag. [4] **43**, 547. — (2) Chem. News **25**, 242. — (3) Ann. Chem. Pharm. **161**, 232. — (4) Man bereitet dasselbe am besten, indem man Streifen besten schwedischen Filtrirpapiers mit einer frisch bereiteten, durch Fällung von schwefelsaurem Thalliumoxydul mit Barytwasser dargestellten 10 procentigen Lösung von Thalliumoxydulhydrat so tränkt, dafs jeder qcm des Papiers etwa 1 mg Oxydulhydrat enthält.

solche Papiere in einiger Entfernung von dem Rieselständer aufgehängt. Nachdem die Papiere 24 Stunden der Verstäubungsatmosphäre und 12 Stunden der Luft bei Nacht exponirt waren, ergab das Jodkaliumstärkepapier beim Befeuchten Nr. 7 bis 8 der Schönbein'schen Scala, während das der gewöhnlichen Luft exponirte Papier etwa Nr. 4 zeigte. Das Thalliumpapier am Rieselständer war schwach bräunlich und färbte sich mit Guajaktinctur sofort stark blau. Das Controlpapier war völlig weifs. Das Lackmuspapier war völlig ausgebleicht, während das Controlpapier zwar etwas blässer war, aber noch immer die charakteristische Färbung zeigte.

A. Houzeau (1) führt einige Versuche an, welche die heftigen oxydirenden Eigenschaften des Ozons illustriren. Wenn man in $^1/_2$ l-Kölbchen, welches nach Ihm dargestelltes feuchtes Ozon enthält, etwa 10 cbcm *Alkohol* bringt und tüchtig schüttelt, so tritt sofort ein starker Geruch nach *Aldehyd* auf und die Flüssigkeit enthält viel *Essigsäure*. Gleichzeitig bildet sich Wasserstoffsuperoxyd. Die Wirkung auf *Aether* ist analog, nur noch heftiger. Das Ozon wirkt also ähnlich auf diese Verbindungen wie chromsaures Kali oder Braunstein und Schwefelsäure d. h. wie Sauerstoff in statu nascendi. Oxydirende Eigenschaften des Ozons.

Widemann (2) giebt an, dafs in Amerika Ozon dazu angewandt wird, um Whisky (aus Gerste oder Mais) zu entfuseln, oder (nach dem Verdünnen mit dem 7fachen Gewicht Wasser) Essig daraus darzustellen.

A. Houzeau (3) macht auf die schädlichen Wirkungen des Einathmens von (nach Ihm dargestelltem) (4) concentrirtem Ozon selbst in kleiner Menge aufmerksam. Es tritt dadurch eine heftige Entzündung der Schleimhäute, ja selbst Blutspeien ein. Schädlichkeit des Einathmens von Ozon.

(1) Compt. rend. 75, 142. — (2) Compt. rend. 75, 588. — (3) Compt. rend. 75, 143. — (4) Dieser Bericht S. 166.

Entfärbende Kraft des Ozons.

A. Thenard und P. Thenard (1) haben gefunden, dafs Ozon dreimal so viel Indigoschwefelsäure zu entfärben vermag, als der aus übermangansaurem Kali oder anderen oxydirenden Substanzen entwickelte Sauerstoff. Die Entfärbung der Indigolösung durch Ozon erfolgt in zwei Phasen : zwei Drittel Indigolösung verblassen sofort, das letzte Drittel erst allmälig. Wahrscheinlich erfolgt diese letztere Wirkung durch gebildetes Wasserstoffsuperoxyd.

A. Houzeau (2) beobachtete eine solche Wasserstoffsuperoxydbildung ebenfalls. Es ist nach Ihm nur nöthig, einige Gramme Indigoschwefelsäure in einer mit concentrirtem Ozon gefüllten Glasflasche zu schütteln, um mit der erhaltenen gelben Flüssigkeit die charakteristische Blaufärbung nach Zusatz von Aether und etwas Chromsäure zu erhalten. Houzeau hält es für wahrscheinlicher, dafs das Wasserstoffsuperoxyd durch Dehydrogenation von Wasser ($H_2\Theta - H = H\Theta$) als durch Sauerstoffaddition entsteht. Durch Einwirkung von Ozon auf Wasser entsteht kein Wasserstoffsuperoxyd. Im Allgemeinen ist die entfärbende Kraft des concentrirten Ozons etwa 40mal so grofs als die von Chlor.

F. Le Blanc (3) bemerkt hierzu, dafs Er schon im Jahre 1854 bei der Elektrolyse von bis —10° abgekühltem, mit Schwefelsäure stark angesäuertem Wasser die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd neben Ozon beobachtet habe (4).

Zerstörung des Ozons.

L. Palmieri (5) fand, dafs ozonhaltige Luft nach dem Passiren einer langen Glasröhre ihren Ozongehalt verloren. A. Houzeau (6) schreibt dieses der Reibung der Luft an den Wänden des Glasrohres zu.

(1) Compt. rend. **75**, 458. — (2) Compt. rend. **75**, 349. — (3) Compt. rend. **75**, 537. — (4) Wasserstoffsuperoxyd neben Ozon bei Elektrolyse des Wassers wurde schon beobachtet von Meidinger, Jahresber. f. 1853, 282. *A. M.* — (5) Compt. rend. **74**, 1266. — (6) Compt. rend. **74**, 1267.

Ozon gegen Wasser.

L. Carius (1) hat die Absorption von Ozon in Wasser untersucht. Dafs eine solche stattfinde hatte schon früher Soret angedeutet. Durch Elektrolyse von abgekühlter verdünnter Schwefelsäure unter Anwendung von Platiniridiumdrähten als Elektroden (nach der Methode von Soret) dargestelltes Ozon wurde in Wasser von + 0·5 bis 3° etwa 2 Stunden lang eingeleitet und durch Einsetzen des Glasstöpsels unter Verdrängung von etwas Wasser schliefslich alles nicht absorbirte Ozon entfernt. Die so erhaltene Flüssigkeit zeigte stark und unverkennbar den charakteristischen Geruch nach Ozon. Jodkaliumlösung färbte dieselbe sogleich braungelb und dann zugesetzte Stärkelösung intensiv blau; mehr zugesetztes Ozonwasser brachte diese Bläuung wieder zum Verschwinden. Aus Thalliumoxydullösung wurde nach einiger Zeit braunes flockiges Thalliumoxyd gefällt, Indigo und Lackmustinctur entfärbt, Guajactinctur stark gebläut. Auch Blattsilber wurde, wenn es an einer Stelle nicht von dem Ozonwasser bedeckt war, in zwei Versuchen unter Bildung von Silbersuperoxyd geschwärzt. An der Luft verlor das Wasser sehr bald seinen Geruch. Das entweichende Gas zeigte deutlich die Reactionen des Ozons. Die hinterbliebene Flüssigkeit veränderte die Farbe von sehr empfindlichem blauem Lackmuspapier nicht. Es konnte also in dem Ozonwasser keine salpetrige Säure vorhanden gewesen sein. Auch die Abwesenheit von Wasserstoffsuperoxyd wurde constatirt. — Die quantitative Bestimmung des absorbirten Ozons gab folgende Resultate:

1000 cbcm Wasser enthielten bei 0·5 bis 3°:

Versuch	1	0·0109 g Ozon	= 5·11 cbcm	bei 0° und	0·76 m
„	2	0·0091 g „	= 4·24 „	„ „ „	„
„	3	0·0083 g „	= 3·86 „	„ „ „	„

Carius schliefst hieraus, dafs die Absorptionsgröfse

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 520; im Ausz. N. Arch. ph. nat. 44, 348; Phil. Mag. [4] 44, 544.

Ozon gegen Wasser.

des Ozons eine sehr erhebliche sein müsse, da der partiäre Druck, unter dem es absorbirt wurde ja ein sehr kleiner sei. Ein aus der Fabrik der H. H. Krebs, Kroll und Co. zu Berlin bezogenes Ozonwasser enthielt in 1000 cbcm Wasser:

Versuch 1	0·00955 g Ozon	= 4·45 cbcm	bei	0°	und	0·76 m
„ „	0·00871 g „	= 4·06 „	„	„	„	„

In Bezug auf die zu diesen quantitativen Bestimmungen benutzte Methode verweisen wir auf die Abhandlung.

Nach R. Böttger (1) enthält das von Krebs, Kroll & Co. fabricirte Ozonwasser keine Spur von Ozon, sondern nur eine Stickstoffverbindung des Sauerstoffs resp. salpetrige Säure und Untersalpetersäure. Das Wasser färbte sich auf Zusatz einer jodkaliumhaltigen Kleisterlösung tief blau. Ein in den Kork eingeklemmter schwach benetzter blauer Lackmuspapierstreifen in die obere, unterhalb des Korkes befindliche Luft eingesenkt, erschien in kurzer Zeit geröthet; eine gleiche Röthung des Papiers erfolgte auch bei directer Benetzung mit dem fraglichen Ozonwasser. Versetzt man das Wasser mit einigen Tropfen chemisch reiner Kalilauge und verdampft bis auf wenige Tropfen, so erkennt man mit dem Polarisationsmikroskop deutlich Salpeterkrystalle.

Ozon in der Luft.

A. Houzeau (2) hat Seine früheren Beobachtungen über Ozon zusammengestellt und folgendes Neue (3) hinzugefügt. Der Gehalt der Landluft an Ozon 2 m über dem Boden ist im Maximum $\frac{1}{450000}$ ihres Gewichtes oder $\frac{1}{700000}$ ihres Volums (wenn die Dichtigkeit des Ozons = 1·658). Derselbe ist variabel und nimmt mit der Erhebung über den Boden zu. Die Atmosphäre enthält sicher nicht

(1) N. Rep. Pharm. 21, 181. — (2) Ann. chim. phys. [4] 27, 5. (3) Compt. rend. 74, 712.

$\frac{1}{261000}$ ihres Gewichtes Ozon; denn ein Streifen rothes Lackmuspapier, welches zur Hälfte mit einer Jodkaliumlösung (1 : 100) (1) getränkt ist, bläut sich in einer Luft, der man durch Hinzufügung von ozonisirtem Sauerstoff diesen Gehalt gegeben hat, sofort, während in Landluft eine Farbenveränderung erst nach einigen Stunden eintritt. Es folgen die Zeiten, welche obiges Papier brauchte, um in Landluft gebläut zu werden (25/26. October 1865). Ozon in der Luft.

Luft	Veränderung nach						
	2 St.	4 St.	6 St.	8 St.	10 St.	12 St.	24 St.
ruhig	keine	violett	sehr schwach blau	sehr schwach blau	blau	blau	sehr blau
sehr bewegt	schwach violett	violett	schwach blau	blau	sehr blau	sehr blau	sehr blau

Der Ursprung des Ozons liegt nach Houzeau in der Wechselwirkung elektrisch geladener Wolken mit dem Boden. Bekanntlich entsteht sehr leicht Ozon durch die sogenannte dunkle Entladung, während durch elektrische Funken nur nitröse Dämpfe gebildet werden. Dem entsprechend wird zwar Jodkaliumpapier bei allen Gewittern gebläut (2), während Houzeau's Papier (welches nur auf Ozon reagirt) bei manchen Gewittern sehr stark, bei andern nur schwach gebläut wird.

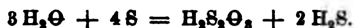
Bekanntlich entsteht beim Zusammenbringen von Schwefel mit Schwefelsäureanhydrid in bestimmtem Verhältnifs (1 : 10) eine blaue Flüssigkeit. Die Farbe derselben rührt nach W. Stein (3) davon her, dafs der Schwefel in dem Anhydrid sehr fein vertheilt ist und ähnlich wie Gold- Schwefel. Blauer Schwefel.

(1) Papier de tournesol vineux mi-ioduré. Dasselbe bläut sich an dem mit Jodkalium getränkten Ende durch Ozon (und nur durch Ozon) dadurch, dafs das Kalium des Jodkaliums oxydirt wird. — (2) Diefs Papier ist nach Houzeau geradezu ein chemisches Elektrometer. — (3) J. pr. Chem. [2] 6, 178.

purpur wochenlang in der Fällungsflüssigkeit suspendirt bleiben kann. Dafs der fein vertheilte Schwefel eine blaue Farbe besitzt geht daraus hervor, dafs wenn man zu frisch bereitetem Schwefelwasserstoffwasser wenig Eisenchlorid hinzubringt, die Flüssigkeit blau erscheint. Uebrigens hat der Schwefel nur im durchgehenden Lichte diese Farbe und auch die blaue Verbindung des Schwefelsäureanhydrids mit Schwefel ist nur im durchgehenden Lichte blau.

Wasserdampf gegen Schwefel.

Nach J. Myers (1) entsteht durch die Einwirkung von Wasserdampf auf Schwefel bei hoher Temperatur nicht, wie Mulder (2) angiebt, Pentathionsäure, sondern *unterschweflige Säure*. Durch Einwirkung von Wasserdampf auf siedenden Schwefel wurde eine schwach saure Lösung erhalten, in welcher Schwefel suspendirt war, der durch Schütteln mit Bleiweifs entfernt wurde. Die Lösung zerfiel beim Erhitzen auf 30° in schweflige Säure und Schwefel, mit salpetersaurem Quecksilberoxydul gab sie einen schwarzen, mit Kupfervitriollösung einen Niederschlag von Schwefelkupfer. Jodlösung wurde durch dieselbe entfärbt. Da diese Eigenschaft weder der Tri-, Tetra- und Pentathionsäure, sondern nur der schwefligen und unterschwefligen Säure zukömmt, so mufste die letztere in dem betreffenden Destillat enthalten gewesen sein. Dafs in sehr verdünnter Lösung unterschweflige Säure im freien Zustande existiren kann, haben schon H. Rose (3) und Flückiger (4) nachgewiesen. — Die Reaction zwischen Schwefel und Wasser verläuft also nach der Gleichung :



$$3 H_2O + 4 S = H_2S_2O_3 + 2 H_2S.$$

J. Myers (5) fand ferner, dafs durch die gewöhnlichen Mittel (Chlorcalcium, conc. Schwefelsäure, Phosphorsäureanhydrid) getrocknete Gase, wenn über siedenden Schwefel

(1) Compt. rend. **74**, 195; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1871, 607. — (2) Jahresber. f. 1858, 86. — (3) Ausführl. Handbuch d. analyt. Chemie, 6. Aufl., **1**, 620. — (4) Jahresber. f. 1863, 149. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 259.

geleitet, stets die Bildung von Schwefelwasserstoff veranlafsten, mithin noch Feuchtigkeit enthielten. In einem Liter (bei 0° und 760 mm Barometerhöhe) durch Phosphorsäureanhydrid getrocknetem Stickstoff fand Er 0·0013182 g Wasser. Er schliefst hieraus, dafs die von verschiedenen Chemikern beobachtete Synthese von Schwefelwasserstoff aus Wasserstoff und Schwefel auch in dem unvermeidlichen Feuchtigkeitsgehalt des Wasserstoffs ihren Grund haben könne (1).

Vierfach-Chlorschwefel.

L. Carius (2) hatte früher die Vermuthung ausgesprochen, dafs in der Kälte mit Chlor gesättigter Einfach-Chlorschwefel ein Gemisch von SCl_2 und SCl_4 sei. A. Michaelis und O. Schifferdecker (3) haben diese Ansicht durch die Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf solchen Chlorschwefel zu beweisen gesucht. Unter fortwährendem Einleiten von Chlor in abgekühlten Chlorschwefel wurde zu letzterem Schwefelsäureanhydrid hinzudestillirt. Es resultirte Chlorthionyl und Pyroschwefelsäurechlorid und zwar in den Mengen, dafs diese nahezu der Gleichung



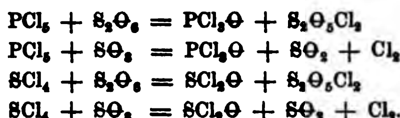
$$SCl_4 + S_2O_6 = SOCl_2 + S_2O_5Cl_2$$

entsprachen.

Zur Erklärung dieser Gleichung nehmen Michaelis und Schifferdecker an, dafs bei einer bestimmten Temperatur in dem betreffenden Chlorschwefel immer ein bestimmtes Verhältnifs zwischen der Anzahl Moleküle SCl_2 und SCl_4 besteht. Werden die letzteren nun aber stetig in die stabile Verbindung $SOCl_2$ übergeführt, so müssen sich durch ferner eingeleitetes Chlor immer von Neuem Moleküle SCl_4 bilden, und so schliefslich die ganze Menge des angewandten Chlorschwefels als Vierfach-Chlorschwefel wirken. Michaelis und Schifferdecker stellen folgende

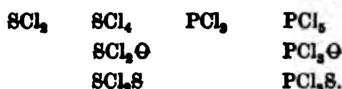
(1) Vgl. auch Compt. rend. 74, 195; Zeitschr. Chem. 1871, 608. — (2) In der Jahresber. f. 1858, 89 citirten Abhandlung. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 924.

Parallele zwischen Phosphorsuperchlorid und Vierfach-Chlorschwefel auf :



$$PCl_5 + S_2\Theta_6 = PCl_3\Theta + S_2\Theta_5Cl_2$$
$$PCl_5 + S\Theta_3 = PCl_3\Theta + S\Theta_2 + Cl_2$$
$$SCl_4 + S_2\Theta_6 = SCl_2\Theta + S_2\Theta_5Cl_2$$
$$SCl_4 + S\Theta_3 = SCl_2\Theta + S\Theta_2 + Cl_2.$$

Ebenso wie PCl_5 in höherer Temperatur in Chlor und PCl_3 zerfällt, so daſs durch einen Gasstrom, der die zersetzten Moleküle stetig trennt, nur PCl_3 zurückbleibt, wird auch SCl_4 in SCl_2 und Cl_2 gespalten, nur daſs hier die Zersetzung schon bei viel niedrigerer Temperatur vor sich geht, als beim Phosphorchlorid. Es erklärt sich so die Darstellungsmethode von Hübner und Guerout (1) für Zweifach-Chlorschwefel einfach. — Es entspricht sich also :



SCl_2	SCl_4	PCl_3	PCl_5
	$SCl_2\Theta$		$PCl_3\Theta$
	SCl_2S		PCl_3S.

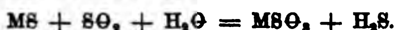
Der Einfach-Chlorschwefel ist also das *Sulfonchlorid* des Vierfach-Chlorschwefels.

Sulfozon. Sulfozon nennt Ch. Roberts (2) merkwürdigerweise ein Schwefelpulver, welches viel schweflige Säure absorbirt enthält. Er wendet dasselbe zur Zerstörung thierischer und pflanzlicher Parasiten an.

Schweflige Säure gegen Schwefelmetalle. A. Guerout (3) hat die Einwirkung von wässeriger schwefliger Säure auf unlösliche Schwefelmetalle studirt. *Schwefelkupfer, Schwefelsilber, Schwefelgold, Schwefelplatin, Schwefelquecksilber* werden durch schweflige Säure nicht verändert. *Schwefelmangan, Schwefeleisen, Schwefelzink* lösen sich leicht, *Schwefelkobalt, Schwefelnickel, Schwefelcadmium, Schwefelwismuth, Schwefelzinn, Schwefelarsen, Schwefelantimon* lösen sich wenig darin. In allen diesen Fällen bildet sich Hyposulfit, es entwickelt sich mehr oder weniger Schwefelwasserstoff und Schwefel setzt sich ab.

(1) Jahresber. f. 1870, 233. — (2) Pharm. J. Trans. [3] 2, 5. — (3) Compt. rend. 75, 1276.

Schwefelsäure bildet sich hierbei, wenn man mit Ausschluſs der Luft arbeitet, nicht. Bei der Einwirkung von schwefliger Säure auf *Schwefelblei* bildet sich dagegen nur wenig Hyposulfit, aber viel Bleisulfit und Schwefel und es entweicht viel Schwefelwasserstoff. — Guerout erklärt diese Wirkung der schwefligen Säure auf die Weise, daſs Er annimmt, es bilde sich zuerst Sulfit und Schwefelwasserstoff: Schweflige Säure gegen Schwefelmetalle.



$$MS + SO_2 + H_2O = MSO_3 + H_2S.$$

Bei überschüssiger schwefliger Säure bilde sich nun durch den Schwefelwasserstoff der freie Schwefel:



$$2H_2S + SO_2 = 2H_2O + 3S$$

und ein Theil des letzteren bilde nun mit dem Sulfit Hyposulfit:



$$3S + MSO_3 = MS_2O_3 + 2S.$$

Diese Gleichung werde aber nur realisirt, wenn das gebildete Sulfit in Wasser oder schwefliger Säure löslich; deshalb entstehe bei der Einwirkung auf Schwefelblei fast nur Sulfit und wenig Hyposulfit.

Zur weiteren Prüfung dieser Ansicht fügte Guerout zu in Wasser suspendirtem Schwefelmangan tropfenweise schweflige Säure. Da hier nun kein Ueberschuſs von schwefliger Säure vorhanden, so müſste nach Guerout die Wirkung bei der ersten der obigen Gleichungen stehen bleiben d. h. sich nur Schwefelwasserstoff und Sulfit bilden. Es trat so in der That eine lebhaftere Entwicklung von Schwefelwasserstoff ein und neben dem abgeschiedenen Schwefel fand sich auch Mangansulfit.

C. Sainte-Pierre (1) hat Seine frühere Untersuchung (2) über freiwillige Zersetzung schwefligsaurer Salze fortgesetzt. Eine Lösung von saurem schwefligsaurem Blei hatte sich, nachdem sie etwas länger als ein Jahr bei gewöhnlicher Temperatur in zugeschmolzenen Röhren Freiwillige Zersetzung schweflige. Salze.

(1) Compt. rend. 74, 52; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1871, 606. — (2) Jahresber. f. 1871, 274.

aufbewahrt worden war, vollständig zersetzt, alles Blei war als schwefelsaures Salz zugleich mit etwas Schwefel gefällt, die Lösung enthielt freie Schwefelsäure und eine andere Säure, die mit Kupfervitriollösung in der Wärme einen Niederschlag gab. — Aus einer Lösung von saurem schwefligsaurem Baryum in zugeschmolzenen Röhren wurde schon nach 10 bis 12stündigem Erhitzen im Wasserbade alles Baryum als schwefelsaures Salz gefällt. Die Lösung enthielt noch schweflige Säure und aufserdem Schwefelsäure und eine Säure, welche Quecksilber- und Silbersalze schwarz fällte. Freie schweflige Säure, sowohl das flüssige Anhydrid, als auch die concentrirte wässerige Lösung, in zugeschmolzenen Glasröhren eingeschlossen erlitt weder bei über einen Monat andauerndem Erhitzen im Wasserbad, noch bei drei Jahre langem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur irgend eine Veränderung (1).

Schwefelsäure. Natürliche Entstehung.

J. W. Mallet (2) giebt an, dafs nicht weit von dem Golf von Mexico sich an verschiedenen Orten kleine stehende Gewässer befinden, deren Wasser freie Schwefelsäure enthält. Bei einer quantitativen Bestimmung fanden sich im 1 5·290 g freie Schwefelsäure ($S\Theta_4H_2$). Aufserdem enthielt das Wasser noch viel schwefelsaure Thonerde und schwefelsaures Eisen, und meistens entwickelte sich Schwefelwasserstoff, Sumpfgas und Kohlensäure in Blasen. In der Nähe befand sich eine Petroleumquelle.

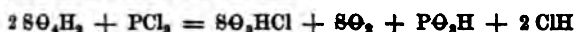
Elektrolyse.

H. Highton (3) theilt mit, dafs sich bei der Elektrolyse von verdünnter Schwefelsäure mit Zink als positiver und Kohle als negativer Elektrode, an letzterer Schwefelwasserstoff entwickelt habe. Dem Einwurf, dafs sich diefs Gas aus etwas der Kohle beigemengtem Schwefeleisen gebildet habe, setzt Er entgegen, dafs die Schwefelwasser-

(1) Bekanntlich zersetzt sich wässerige schweflige Säure bei einer Temperatur von 170 bis 200° in Schwefel und Schwefelsäure, siehe Geitner, Jahresber. f. 1862, 59 und f. 1864, 140. — (2) Chem. News **26**, 147. — (3) Chem. News **26**, 117.

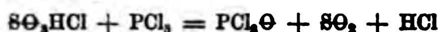
stoffentwicklung nur bei geschlossenem Strom, nie bei geöffnetem eingetreten sei.

A. Geuther (1) giebt an, dafs die Einwirkung von Phosphorchlorür auf Schwefelsäure nach der Gleichung : Phosphorchlorür gegen Schwefelsäure.



$$2\,SO_4H_2 + PCl_3 = SO_3HCl + SO_2 + PO_3H + 2\,ClH$$

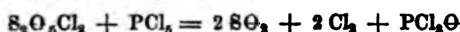
verläuft. Die Einwirkung auf Sulfurylhydroxylchlorid findet nach der Gleichung : Phosphorchlorür gegen Schwefelsäurechlorid.



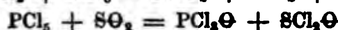
$$SO_3HCl + PCl_3 = PCl_3O + SO_2 + HCl$$

statt (2).

A. Michaelis (3) hatte früher gefunden, dafs beim Erwärmen von 1 Mol. $S_2O_5Cl_2$ mit 1 Mol. PCl_5 nicht SO_2Cl_2 sondern nur die Componenten dieser Verbindung SO_2 und Cl_2 gebildet werden. A. Geuther (4) hat nun gleiche Moleküle $S_2O_5Cl_2$ und PCl_5 in zugeschmolzenen Glasröhren in der Kälte allmälig aufeinander einwirken lassen. Beim Oeffnen der Röhren (dieselben waren auch längere Zeit dem vollen Sonnenschein ausgesetzt gewesen) entwich viel Chlor und die Flüssigkeit erwies sich bei der Destillation als ein Gemenge von $SOCl_2$, $POCl_3$ und $S_2O_5Cl_2$. Die Einwirkung war daher nach den Gleichungen : Sulfurylchlorid.



$$S_2O_5Cl_2 + PCl_5 = 2\,SO_2 + 2\,Cl_2 + PCl_3O$$



$$PCl_5 + SO_2 = PCl_3O + SCl_2O$$

verlaufen. Auch in der Kälte war also nicht SO_2Cl_2 sondern nur dessen Componenten entstanden.

G. Gustavson (5) hat durch Einwirkung von Chlorbor auf Schwefelsäureanhydrid das Chlorid SO_2Cl_2 erhalten. Chlorsilicium lieferte mit Schwefelsäureanhydrid das Chlorid der Pyroschwefelsäure $S_2O_5Cl_2$.

C. Rammelsberg (6) hat durch Philipp die Einwirkung von Wasser auf Bleikammerkrystalle untersuchen Wasser gegen Bleikammerkrystalle.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 925. — (2) Jahresber. f. 1871, 1 3. — (3) Jahresber. f. 1870, 239. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 925. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 332 (Corresp.). — (6) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 310.

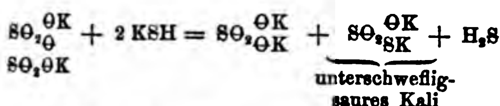
lassen. Es bildeten sich Stickstoffoxyd, Salpetersäure und salpetrige Säure. Die Bleikammerkrystalle enthalten 11·02 Proc. Stickstoff, gefunden wurden 11·76 Proc. und diese vertheilen sich :

auf	Stickstoffoxyd	zu	2·57
„	Salpetersäure	„	1·65
„	salpetrige Säure	„	7·54.

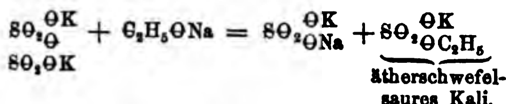
Stickstoffoxyd und Salpetersäure bilden sich aus der Wirkung von einem Theil der salpetrigen Säure (in welcher Form vermuthlich aller Stickstoff abgeschieden wird) auf Wasser. Zersetzt man die Bleikammerkrystalle durch eine Auflösung von Jodkalium, so liefern sie 9 Proc. Stickstoffoxyd, also fast drei und ein halb mal so viel als bei der Zersetzung durch Wasser.

Pyroschwefels. Kali. Nach E. Drechsel (1) entsteht durch Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Kaliumsulfhydrat mit fein gepulvertem pyroschwefelsaurem Kali (durch Erhitzen von geschmolzenem saurem schwefelsaurem Kali bis zur gelinden Rothgluth und Erkaltenlassen erhalten) eine bedeutende Menge unterschwefligsaures Kali. Man wäscht den Rückstand zunächst mit Alkohol, löst in kaltem Wasser und nimmt durch einen Ueberschufs von kohlensaurem Cadmiumoxyd alles noch in Lösung befindliche alkalische Schwefelmetall hinweg. Das Filtrat vom überschüssigen Cadmiumsalz zeigt nun alle Reactionen der unterschwefligen Säure. Salzsäure scheidet Schwefel ab unter Entwicklung von schwefliger Säure, Eisenchlorid giebt die charakteristische rothviolette Färbung, Silberlösung einen weifsen, schnell schwarz werdenden Niederschlag. Durch Kochen einer Lösung von alkoholischem Aethernatron mit pyroschwefelsaurem Kali erhielt Drechsel ferner ziemlich viel ätherschwefelsaures Salz. — Diese Reactionen lassen sich durch folgende Gleichungen veranschaulichen :

(1) J. pr. Chem. [2] **5**, 367.



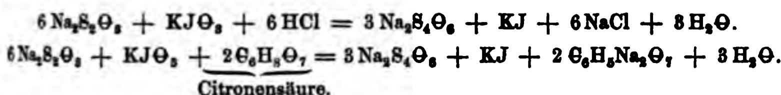
$$\begin{matrix} SO_2{}^{OK}_{O} \\ SO_2OK \end{matrix} + 2\,KSH = SO_2{}^{OK}_{OK} + \underbrace{SO_2{}^{OK}_{SK}}_{\text{unterschwefligsaures Kali}} + H_2S$$



$$\begin{matrix} SO_2{}^{OK}_{O} \\ SO_2OK \end{matrix} + C_2H_5ONa = SO_2{}^{OK}_{ONa} + \underbrace{SO_2{}^{OK}_{OC_2H_5}}_{\text{ätherschwefelsaures Kali.}}$$

Drechsel will vergleichende Versuche mit pyroschwefelsaurem und gewöhnlichem saurem schwefelsaurem Kali anstellen, um so den Beweis zu liefern, dafs Schwefelsäure und Pyroschwefelsäure wirklich zwei durch bestimmte Reactionen von einander unterschiedene Säuren sind.

Versetzt man eine gemischte Lösung von unterschwefligsaurem Salz und jodsaurem Salz mit einer Säure, so bildet sich, nach J. Sonstadt (1), Tetrathionat und Jodkalium : *Bildung von Tetrathionat.*



$$6\,Na_2S_2O_3 + KJO_3 + 6\,HCl = 3\,Na_2S_4O_6 + KJ + 6\,NaCl + 3\,H_2O.$$

$$6\,Na_2S_2O_3 + KJO_3 + \underbrace{2\,C_6H_8O_7}_{\text{Citronensäure.}} = 3\,Na_2S_4O_6 + KJ + 2\,C_6H_5Na_2O_7 + 3\,H_2O.$$

Selen und Tellur. Selen in Schwefelsäure. J. Personne (2), Lamy (3) und Scheurer-Kestner (4) sprechen über einen Selengehalt von Schwefelsäure, herrührend von selenhaltigen Kiesen.

J. A. Wanklyn (5) theilt einige längst bekannte Methoden zur Abscheidung von Tellur mit.

Dissociation von Selen- und Tellurwasserstoff. A. Ditte (6) hat die Bildung und Zersetzung des Selen- und Tellurwasserstoffs untersucht. Schon P. Hautefeuille (7) hatte gefunden, dafs sich Selen und Wasserstoff bei etwa 440° direct vereinigen. Nach A. Ditte ist die Menge des so gebildeten Selenwasserstoffs eine Function der Temperatur. Sie vermehrt sich von 250° bis 520°, um

(1) Chem. News **26**, 98. — (2) Compt. rend. **74**, 1199; im Ausz. Dingl. pol. J. **205**, 73. — (3) Compt. rend. **74**, 1285; im Ausz. Dingl. pol. J. **205**, 73. — (4) Compt. rend. **74**, 1286; im Ausz. Dingl. pol. J. **205**, 73. — (5) Am. Chemist 1872, **3**, 204. — (6) Compt. rend. **74**, 980. — (7) Jahresber. f. 1867, 172 Anmerk. (2).

Dissociation von Selen- und Tellurwasserstoff.

von da bis 700° stetig abzunehmen. Wenn man das Rohr, welches das Selen und den Wasserstoff enthält, nicht ganz erhitzt, sondern nur den Theil, welcher das Selen enthält, so wird freilich eben so viel Selenwasserstoff gebildet als im ersten Fall (als das ganze Rohr erhitzt wurde), es setzt sich aber an den kalten Theil des Rohres Selen ab und zwar ringförmig und in schönen glänzenden Krystallen, welche so lange wachsen, als noch Selen in dem unteren Theil des Rohres vorhanden. Diese scheinbare Verflüchtigung des Selens rührt in Wirklichkeit von einer Zersetzung des Selenwasserstoffs her. Wenn man nämlich zwei Rohre, welche die nämliche Menge Selenwasserstoff enthalten, erhitzt und dann das eine plötzlich, das andere langsam abkühlen läfst, so enthält letzteres stets weniger Selenwasserstoff als ersteres. Die Menge des so zerstörten Gases ist um so beträchtlicher, je näher die Temperatur, auf welche man langsam abkühlen liefs, 270° liegt. Der Selenwasserstoff verhält sich also ähnlich wie das Siliciumchlorür (1). Es beginnt bei 150°, obschon sehr langsam, zersetzt zu werden, bei 270° ist die Zersetzung merklich, vermindert sich von da ab langsam, ist bei 520° ein Minimum, und nimmt bei höherer Temperatur wieder zu. Erhitzt man daher ein Rohr, welches Wasserstoff und Selen enthält, nur dem unteren Theile nach, so wird sich an den oberen Theil Selen, welches durch Dissociation von Selenwasserstoff in den kälteren Stellen gebildet ist, absetzen. Dafs das Selen sich nicht einfach verflüchtigt hat, ist dadurch bewiesen, dafs, wenn man statt Wasserstoff ein gegen Selen indifferentes Gas anwendet, sich der obere Theil des Rohres nur mit einer undurchsichtigen rothen Decke bekleidet, ohne dafs wie bei Anwendung von Wasserstoff ein Ring von Selenkrystallen entsteht.

Ebenso wie das Selen verhält sich das Tellur. Ver-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1871, 268.

mittelst eines nur theilweise erhitzten Rohres erhält man so das Tellur in 20 mm langen Prismen von glänzendem Weifs.

Chlor. Dichtigkeit wässeriger Salzsäure.

J. Kolb (1) hat Dichtigkeitsbestimmungen von wässeriger Salzsäure ausgeführt, da die von Davy und von Ure angegebenen Zahlen nicht mit einander übereinstimmen. Sättigt man Wasser bei 0° mit Chlorwasserstoffsäure, so erhält man eine Flüssigkeit, welche bis zu 45·3 Proc. von diesem Gase enthält. Diese Säure ist so unbeständig, dafs schon das Füllen oder das Entleeren eines Regnault'schen Fläschchens (zur spec. Gew.-Bestimmung) hinreicht, um das Aufsteigen von Gasblasen zu veranlassen. Es ist aus diesem Grunde die Versuchsreihe mit der bei 15° mit Chlorwasserstoffsäure gesättigten Flüssigkeit begonnen.

Versuchsresultate :

100 Th. Säure enthalten HCl	spec. Gew. bei 0°	spec. Gew. bei 15°
2·22	1·0116	1·0103
3·80	1·0202	1·0189
6·26	1·0335	1·0310
11·02	1·0581	1·0557
15·20	1·0802	1·0751
18·67	1·0988	1·0942
20·91	1·1101	1·1048
23·72	1·1258	1·1196
25·96	1·1370	1·1308
29·72	1·1569	1·1504
31·50	1·1666	1·1588
34·24	1·1806	1·1730
36·63	1·1931	1·1844
38·67	1·2026	1·1938
40·51	1·2110	1·2021
41·72	1·2165	1·2074
43·09	1·2216	1·2124

Hieraus berechnet sich folgende Tabelle für den praktischen Gebrauch :

(1) Compt. rend. 74, 737; Dingl. pol. J. 204, 322.

Dichtigkeit wässeriger Salzsäure.

Aräometer-grad.	Spec. Gew.	100 Th. Säure enthalten HCl bei 0°	100 Th. Säure enthalten bei 15° an : HCl	Säure von 20° Baumé.	Säure von 21° Baumé.	Säure von 22° Baumé.
0	1·000	0·0	0·1	0·3	0·3	0·3
1	1·007	1·4	1·5	4·7	4·4	4·2
2	1·014	2·7	2·9	9·0	8·6	8·1
3	1·022	4·2	4·5	14·1	13·3	12·6
4	1·029	5·5	5·8	18·1	17·1	16·2
5	1·036	6·9	7·3	22·8	21.5	20·4
6	1·044	8·4	8·9	27·8	26·2	24·9
7	1·052	9·9	10·4	32·6	30·7	29·1
8	1·060	11·4	12·0	37·6	35·4	33·6
9	1·067	12·7	13·4	41·9	39·5	37·5
10	1·075	14·2	15·0	46·9	44·2	42·0
11	1·083	15·7	16·5	51·6	48·7	46·2
12	1·091	17·2	18·1	56·7	53·4	50·7
13	1·100	18·9	19·9	62·3	58·7	55·7
14	1·108	20·4	21·5	67·3	63·4	60·2
15	1·116	21·9	23·1	72·3	68·1	64·7
16	1·125	23·6	24·8	77·6	73·2	69·4
17	1·134	25·2	26·6	83·3	78·5	74·5
18	1·143	27·0	28·8	88·9	83·8	79·5
19	1·152	28·7	30·2	94·5	89·0	84·6
19·5	1·157	29·7	31·2	97·7	92·0	87·4
20	1·161	30·4	32·0	100·0	94·4	89·6
20·5	1·166	31·4	33·0	103·3	97·3	92·4
21	1·171	32·3	33·9	106·1	100·0	94·9
21·5	1·175	33·0	34·7	108 6	102·4	97·2
22	1·180	34·1	35·7	111·7	105·3	100·0
22·5	1·185	35·1	36·8	115·2	108·6	103·0
23	1·190	36·1	37·9	118·6	111·8	106·1
23·5	1·195	37·1	39·0	122·0	115·0	109·2
24	1·199	38 0	39·8	124·6	117·4	111·4
24·5	1·205	39·1	41·2	130·0	121·5	115·4
25	1·210	40·2	42·4	132·7	125·0	109·0
25·2	1·212	41·7	42·9	134·3	126·6	120·1

Der Ausdehnungscoëfficient der concentrirtesten (43·09 Proc. HCl haltenden) Säure ist = 0·058, also neunmal gröfser als der des Wassers. Der Coëfficient der gewöhnlichen käuflichen Salzsäure (mit 36·61 Proc. HCl) ist achtmal gröfser als der des Wassers.

Arsenfreie Salzsäure.

E. Zettnow (1) führt die von Bettendorf (2) vor-

(1) Pogg. Ann. **146**, 318; Dingl. pol. J. **205**, 247. — (2) Jahresber. f. 1869, 869.

geschlagene Methode zur Bereitung einer arsenfreien Salzsäure mittelst Zinnchlorürs folgendermafsen aus : Die rohe Säure von 1·16 spec. Gew., welche von Eisen frei sein mufs, wird, um etwaige schweflige Säure zu oxydiren, mit etwas Chlorwasser oder einer wässerigen Auflösung von Chlorkalk versetzt, bis Jodkaliumkleister gebläut wird; alsdann fügt man auf 10 bis 12 kg der Säure 50 g käufliches Zinnsalz zu, schüttelt um und stellt, wenn es angeht, die Flasche mit der Säure an einen 35 bis 30° warmen Ort. Bei dieser Temperatur geht die Abscheidung des Arsens und die Klärung der Säure in etwa 24 Stunden vor sich, während bei gewöhnlicher Temperatur zu derselben 3 bis 4 Tage erforderlich sind. Unterwirft man hierauf die Säure nach Hinzufügung von etwas Kochsalz und etwas scharfkörnigen Sandes, um ein gleichmäfsiges Sieden zu erzielen, der Destillation, so erhält man reine Chlorwasserstoffsäure. Arsenfreie Salzsäure.

Nach H. Hager (1) wird allerdings das Arsen durch Zinnchlorür vollständig abgeschieden, man mufs aber für eine sehr exacte Filtration durch Asbest sorgen, da sobald auch nur eine Spur Arsen in die Retorte kömmt auch das Destillat Arsen enthält, selbst wenn die rohe Säure einen Ueberschufs von Zinnchlorür enthielt. Ueberdiefs bildet sich bei der Reduction der Arsenverbindungen Zinnchlorid, welches leicht mit der Salzsäure übergeht, so dafs diese zinnhaltig wird. Die Darstellung einer reinen Säure aus der rohen gelingt am leichtesten nach einer auch von Duflos empfohlenen Methode. Man verdünnt zuerst auf ein spec. Gew. von 1·13, versetzt mit etwas gepulvertem Mangansuperoxyd um etwa vorhandene schweflige Säure zu entfernen und digerirt dann mit breiten blanken Kupferstreifen bei 30°. Nach einigen Tagen werden die Kupferstreifen herausgenommen, mit Sand abgescheuert und noch

(1) Pharm. Centralh. **18**, 52.

Arsenfreie Salzsäure.

einmal $1/2$ bis 1 Tag in die Säure gestellt. Auch etwa vorhandenes Thallium wird so entfernt. Bei Destillation der Säure giebt man zweckmäfsig einige Kupferschnitzel in die Retorte.

Th. Diez (1) bemerkt hierzu, dafs es noch einfacher und zweckmäfsiger sei, die Salzsäure mit Schwefelwasserstoff zu behandeln. Man verdünnt dazu die Säure bis zum spec. Gew. 1·14, leitet anhaltend Schwefelwasserstoff ein, filtrirt am anderen Tage durch ein doppeltes Filter und destillirt das Filtrat sofort. Sobald die übergehende Säure nicht mehr auf Schwefelwasserstoff reagirt, wird die Vorlage gewechselt und es kann dann bei sorgfältig regulirtem Feuer bis auf einige Unzen abdestillirt werden. Zweckmäfsig ist es jedoch, gegen Ende der Operation den Kolben nochmals zu wechseln und von Zeit zu Zeit einige Tropfen der übergehenden Säure mit Rhodankalium auf Eisen zu prüfen.

Brom

Zur Wiedergewinnung des Broms aus Rückständen empfehlen Th. Bolas und Ch. E. Groves (2), die Lösung der alkalischen Bromide mit der erforderlichen Menge von Kaliumdichromat in Krystallen in eine Retorte zu geben, durch eine Trichterröhre einen Ueberschufs von Schwefelsäure, die mit dem halben Gewicht Wasser verdünnt ist, zufliefsen zu lassen und nach der ersten heftigen Reaction zu erwärmen. Der Siedepunkt des Broms liegt unter einem Druck von 751 mm bei 59·5 bis 59·75°.

Bromwasserstoffsäure.

Nach Ed. Linnemann (3) stellt man gasförmige Bromwasserstoffsäure zweckmäfsig in folgender Weise dar. Man giebt in einen Kolben ein Gemisch von Sand und amorphem Phosphor, in welchem der Sand bedeutend vorwaltet, überdeckt dieses befeuchtete Gemenge mit einer starken Schicht trockenen Sandes und läfst nun langsam

(1) N. Jahrb. Pharm. **37**, 203. — (2) In der im Jahresber. f. 1871, 378 mitgetheilten Abhandlung. — (3) Ann. Chem. Pharm. **161**, 198 Anmerk.

Brom zufliefsen, worauf sich sofort Bromwasserstoffgas entwickelt. Das Brom kann ziemlich rasch zufliefsen; die dabei auftretende Feuererscheinung ist gefahrlos.

Jod. Jodate in Seewasser.

E. Sonstadt (1) hat in Seewasser Jodate, namentlich *Calciumjodat,* aufgefunden. Bringt man in Seewasser einen kleinen Krystall von Eisenvitriol, so entstehen sofort weifse Wolken von Eisenjodat, ganz ähnlich denen wie sie in verdünnten Lösungen von Calciumjodat hervorgebracht werden. Nach einiger Zeit entsteht durch Eisenvitriol in Seewasser ein brauner Niederschlag, welcher nach dem Versetzen mit einigen Tropfen Salzsäure und Schwefelkohlenstoff deutliche Jodreaction giebt. Versetzt man ferner Seewasser mit wenig Chlorbaryum in der Kälte, filtrirt von ausgeschiedenem Baryumsulfat und versetzt von neuem mit Chlorbaryum, so enthält der Niederschlag nun neben Baryumsulfat auch Baryumjodat. Kocht man denselben mit einer Lösung von schwefelsaurem Kali, so läfst sich im Filtrat auf gewöhnliche Weise Jodsäure nachweisen. Löst man Calciumjodat in verdünnter Salzsäure und bringt etwas Magnesiumdraht hinzu, so wird sofort freies Jod abgeschieden. Vermittelst dieser sehr empfindlichen Reaction läfst sich das Jod sehr leicht im Seewasser nachweisen. Die Schwefelkohlenstofffärbung ist hierbei deutlicher als die Stärkereaction. Enthält das Seewasser faulende organische Substanzen, so läfst sich freies Jod darin nachweisen. — Eine quantitative Bestimmung ergab den Jodgehalt auf Jodkalium berechnet in 100 cbcm Seewasser 0·000203 bis 0·000330 g Jodkalium. 250·000 Th. Seewasser enthalten danach 1 Th. Calciumjodat, oder eine Cubikmeile Seewasser 17000 Tons Calciumjodat, entsprechend 11072 Tons Jod. Die Bestimmung wurde so ausgeführt, dafs das Jodat des Wassers durch arsenige Säure reducirt und dann nach Hinzufügen von etwas schwefelsaurem Kupfer die Flüssigkeit zur Trockne ver-

(1) Chem. News **25**, 196, 231 u. 241.

dunstet wurde. Nach dem Ausziehen mit möglichst wenig Wasser hinterblieb dann Kupferjodür, welches durch Schmelzen mit Natronhydrat in Jodkalium übergeführt wurde. Im letzteren wurde dann das Jod bestimmt.

Jodüre gegen Aether.

E. Ferrière (1) hat beobachtet, dafs wenn man zu der Auflösung eines Jodürs Aether setzt, Jod frei wird, indem hinzugefügter Stärkekleister sich bläut. In concentrirten Lösungen findet die Abscheidung von Jod sogleich, in verdünnten erst nach einiger Zeit statt. Chlorüre und Bromüre werden unter denselben Umständen nicht verändert.

Fluor. Darstellung von Flufssäure.

Um bei der Darstellung von Flufssäure aus Flufsspath und Schwefelsäure die Bildung einer harten, schwer aus der Platinretorte zu entfernenden Masse zu verhindern, schlägt P. S. Stuart (2) vor, das Flufsspathpulver mit dem gleichen Gewicht Gyps zu vermischen.

Stickstoff. Gase des Ammoniumamalgams.

R. Routledge (3) bestimmt das Volumverhältnifs der sich aus dem Ammoniumamalgam entwickelnden Gase auf die Weise, dafs Er zuerst das Gesammtvolum mifst, dann durch Wasser das Ammoniak absorbiren läfst und nun das rückständige Wasserstoffvolum abliest. Er bringt dazu das mit Fliefspapier getrocknete Amalgam in den einen Schenkel einer Uförmigen, zum Theil mit Quecksilber gefüllten Röhre, verschliefst diesen Schenkel durch einen durchbohrten Kautschuckkork und läfst so zuerst einige Minuten die Zersetzung andauern, um alle anhängende Feuchtigkeit mit Ammoniak zu sättigen. Durch Eingiefsen von Quecksilber in den anderen längeren Schenkel wird dann das Amalgam bis eben dicht vor den Kork gedrückt und nun erst vermittelst des Kautschuckkorkes mit einer Mefsröhre verbunden. Es wurde so erhalten :

(1) Compt. rend. **74**, 1106. — (2) Am. Chemist 1872, **3**, 384. — (3) Chem. News **26**, 210.

Gase des Ammonium-amalgams.

Gasgemisch cbcm	H-Volum cbcm	Volum des absorbirten NH_3 cbcm	Volumverhältnifs von NH_3 : H
20·8	7·0	13·8	1·97
18·2	6·2	12·0	1·93
12·8	4·3	8·5	1·98
13·6	4·6	9·0	1·95

Die Methode von Landolt (1), welcher das aus Salmiaklösung erhaltene Amalgam zuerst mit Wasser gewaschen, dann in verdünnte Salzsäure gebracht und nun einerseits den entwickelten Wasserstoff, anderseits das gebildete Chlorammonium bestimmt hatte, erscheint Ihm deshalb ungenau, weil so während des Waschens mit Wasser Wasserstoff entwichen sein müsse, während das anhängende Wasser Ammoniak zurückbehalten.

Routledge hat ferner die Volumänderung des Amalgams bei verschiedenem Druck bestimmt (2) :

Vol. des Hg im Amalgam	Vol. des Amalgams unter atmosph. Druck (76·2 cm Hg) cbcm	Verstärkter Druck in cm Hg	Zugehöriges Vol. des Amalgams cbcm	Berechnetes Vol. des Amalgams cbcm
14·5	21·0	152·4	18·0	17·9
11·9	23·0 *)	188·2	17·5	17·1
11·9	22·7 *)	200·9	17·0	16·4
24·4	36·2	152·4	31·6	30·9
24·4	31·6	152·4	28·0	27·4
13·2	28·7	152·4	23·0	21·6
13·2	22·5	152·4	18·5	17·2
10·4	18·0	186·3	14·7	13·7
10·4	16·0	186·3	12·8	12·8
23·8	40·4	178·7	33·6	31·9
23·8	42·0	176·1	33·6	32·7
23·8	42·8	152·6	35·0	34·7
23·8	40·4	177·4	33·3	31·9
23·8	42·2	102·6	38·8	38·5
23·8	42·2	153·6	34·0	34·0

*) Hier war der atmosphärische Druck = 76·8.

(1) Vgl. Seely, Jahresber. f. 1870, 264. — (2) Jahresber. f. 1868, 181.

Vol. des Hg im Amalgam	Vol. des Amalgams unter atmosph. Druck (76·2 cm Hg) cbcm	Verstärkter Druck in cm Hg	Zugehöriges Vol. des Amalgams cbcm	Berechnetes Vol. des Amalgams cbcm
23·8	42·2	177·4	33·0	32·7
23·8	42·0	201·5	32·2	31·6
23·8	40·2	177·4	32·2	32·1
23·8	40·6	201·5	31·2	30·6
23·8	36·2	149·5	32·6	30·6
29·2	42·0	177·4	36·8	35·4
29·2	42·0	200·2	36·2	34·7
29·2	40·6	173·6	36·0	34·7
29·2	39·5	198·9	34·4	33·4
24·6	32·0	155·9	29·7	28·4
24·6	34·0	177·4	30·4	28·7.

Routledge zieht aus Seinen Bestimmungen die Schlüsse : 1) Aus der Thatsache, daſs die aus dem Ammoniumamalgam entwickelten Gase in einfachen Atomverhältnissen stehen folgt, daſs Ammoniak und Wasserstoff chemisch vereinigt sind. 2) Die Zusammendrückbarkeit des Amalgams beweist, daſs sein vergröſsertes Volum von in ihm enthaltenen freien Gasen herrührt.

Flüssiges Ammoniak gegen verschiedene Körper.

G. Gore (1) hat das Verhalten von 250 Substanzen gegen flüssiges Ammoniak untersucht. Von Elementen lösen sich darin nur die Alkalimetalle, Jod (ob Brom wurde nicht untersucht), Schwefel und Phosphor, von unorganischen Salzen meistens die Nitrate, Chloride, Bromide und Jodide, während Oxyde, Fluoride, Carbonate, Sulfide und Sulfate im Allgemeinen unlöslich sind. Einige Salze, hauptsächlich gewisse Chloride, Bromide und Sulfate, schwellen nur in dem flüssigen Ammoniak auf, ohne sich zu lösen. Verschiedene Kohlenstoffverbindungen wurden der Lösung von Kalium in flüssigem Ammoniak ausgesetzt, ohne daſs jedoch Kohle abgeschieden wurde.

Ammoniak in Luft.

A. Wanklyn (2) hebt aus einem Buche von Dr.

(1) Lond. R. Soc. Proc. 20, 441. — (2) Chem. News 25, 251.

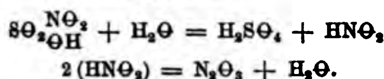
Smith „Luft und Regen“ folgende Tabelle des Gehaltes der Luft an freiem Ammoniak und „albumenoïd“-Ammoniak hervor.

Ein kg Luft enthält:

	freies Ammoniak	Albumenoïd-Ammoniak
Innelan	0·04	0·11
London	0·05	0·12
Glasgow	0·06	0·24
Schlafzimmer	0·08	0·19
Innen und Aufsen eines Geschäftes zu Manchester	0·10	0·20
Unterirdische Eisenbahn	0·06	0·29
Misthaufen	0·26	0·31.

W. Braine (1) hat einen populären Vortrag über die Oxyde des Stickstoffs veröffentlicht. Oxyde des Stickstoffs.

Streiff (2) entwickelt einen regelmäfsigen Strom salpetriger Säure durch tropfenweises Zufliefsenlassen von Wasser zu Bleikammerkrystallen: Salpetrige Säure, Darstellung.

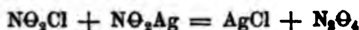


$$S\Theta_2{}^{N\Theta_2}_{\Theta H} + H_2\Theta = H_2S\Theta_4 + HN\Theta_2$$

$$2(HN\Theta_2) = N_2\Theta_3 + H_2\Theta.$$

Man leitet unter steter Abkühlung einen Strom trockener schwefliger Säure so lange in rothe rauchende Salpetersäure, bis die Flüssigkeit ölig geworden. Diese Lösung von Bleikammerkrystallen wird dann in einem geeigneten Apparat auf die angegebene Weise zersetzt.

A. Exner (3) hat durch Einwirkung des Chlorids der Salpetersäure auf salpetrigsaures Silber Untersalpetersäure erhalten: Untersalpetersäure, Synthese.



$$N\Theta_2Cl + N\Theta_2Ag = AgCl + N_2\Theta_4$$

und dadurch eine weitere Stütze für die Constitutionsformel der Untersalpetersäure $N\Theta . \Theta . N\Theta_2$ geliefert. Die Reaction

(1) Am. Chemist 1872, **3**, 24. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 285 (Corresp.); vgl. Rammelsberg, dieser Bericht S. 179. — (3) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **65**, 120.

geht bei einer Temperatur von 30 bis 40° und zwar ganz glatt vor sich, nur ist die Untersalpetersäure durch etwas salpetrige Säure (in Folge von nicht ganz zu vermeidender Feuchtigkeit gebildet) grün gefärbt. Das Chlorid der Salpetersäure wurde theils durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Silbernitrat oder Bleinitrat, theils (nach Hasenbach) (1) durch Einwirkung von Chlor auf Untersalpetersäuredampf bei höherer Temperatur dargestellt, und die Reinheit desselben durch eine Analyse festgestellt.

Kohlensäure gegen salpetrigs. Ammoniak.

Nach D. Huizinga (2) soll aus salpetrigsaurem Ammoniak durch Kohlensäure freie salpetrige Säure entstehen. Diefs ist nach Versuchen von E. v. Gorup-Besanez (3) nicht richtig. Kohlensäure, welche durch Wasser gewaschen und dann noch durch eine mit Marmorstückchen gefüllte Uröhre geleitet war, brachte nach dem Passiren einer Lösung von salpetrigsaurem Ammoniak (1 : 1000) nicht die geringste Bläuung eines Jodkaliumstärkepapiers hervor. Dieselbe trat aber sofort nach Ausschaltung der Uröhre ein, indem nun die Kohlensäure Spuren von Salzsäure enthielt.

Salpetersäure in atmosphärischen Niederschlägen.

Fr. Goppelsroeder (4) theilt die Fortsetzung (5) Seiner Bestimmung des Salpetersäuregehalts der atmosphärischen Niederschläge mit. Es stellten sich die Minimal- und Maximalgehalte einer Million Theile an Salpetersäure ($N_2\Theta_5$) resp. -Ammoniumnitrat ($N_2H_4\Theta_3$) für Juli, August, September heraus:

Monat 1871	Gesammtmenge der atmosphärischen Niederschläge	Minimum des Gehaltes einer Million Theile atmosphärischer Niederschläge an		Maximum	
		$N_2\Theta_5$	$N_2H_4\Theta_3$	$N_2\Theta_5$	$N_2H_4\Theta_3$
Juli	141·4	0·41	0·6	1·1	1·63
August	26·9	0·08	0·11	0·98	1·4
September	41·6	0·6	0·87	1·0	1·46

(1) Jahresber. f. 1871, 237. — (2) Siehe die Jahresber. f. 1867, 179 citirte Abhandl. — (3) Siehe die S. 168 dieses Berichts cit. Abhandl. — (4) Zeitschr. anal. Chem. **11**, 16. — (5) Jahresber. f. 1871, 204.

Bei den 121 Untersuchungen während der zwölf Monate October 1870 bis und mit September 1871 ergab sich als Minimalgehalt einer Million Theile : eine Spur Salpetersäure, resp. Ammonnitrat, als Maximalgehalt 13·6 Theile Salpetersäure, resp. 20 Theile Ammonnitrat, worin 7·03 Thl. Stickstoff enthalten sind. Es gelten also die schon für die ersten neun Monate angegebenen Grenzen. Salpetersäure in atmosphärischen Niederschlägen.

In Bezug auf die Bestimmungen des Nitratgehalts von Wasser verschiedener Flüsse, Seen, Bäche, sowie von guten Quellwassern müssen wir auf die Abhandlung verweisen. Im Allgemeinen ergab sich ein bedeutender Unterschied zwischen dem Salpetersäure- resp. Nitratgehalte der Bach-, Fluſs- und Seewasser, namentlich aber reiner Quellwasser einerseits und des städtischen inficirten Grundwassers andererseits. Für die reinen Quellwasser ergab sich als Minimalgehalt an $N_2\Theta_5$ 0·0002 g, als Maximalgehalt 0·013 g, fast die Hälfte weniger als der Minimalgehalt z. B. des Grundwassers Groſsbasels.

Jeannel (1) theilt Beobachtungen über die Bildung von Nitraten und Nitriten im Boden (bei Berührung mit der Luft) mit. Natürliche Bildung von Nitraten.

Als Beitrag zur Erkenntniſs der Salpeterbildung hat A. Houzeau (2) zwei Erden von Tantah (Unter-Egypten) untersucht. Die Hütten der dortigen Einwohner, welche einer egyptischen Familie und dem Vieh (Kuh und Esel) als Aufenthaltsort dienen, verfallen sehr schnell, man baut dann auf den Trümmern derselben neue und so fort, so daſs sich allmälig ein Hügel bildet. Der Gesammtstickstoffgehalt der oberen Schicht eines solchen Hügels betrug 0·696 Proc. (die Erde bei 110° getrocknet), der einer unteren (sehr alten) 0·670 Proc. Derselbe vertheilte sich folgendermaſsen :

(1) Compt. rend. 75, 1244. — (2) Ann. chim. phys. [4] 25, 161.

	neue Erde	alte Erde
Salpetersäure der Nitrate	0·171 Proc.	0·949 Proc.
Ammoniak	0·039	0·365
Stickstoff der organischen Substanz	0·620	0·124
(Organische Substanz)	9·915	4·308

Salpetersäureanhydrid.

R. Weber (1) hat durch Einwirkung von *Phosphorsäureanhydrid* auf *concentrirte Salpetersäure* das Anhydrid der letzteren dargestellt. Durch wiederholte Destillation eines Gemisches von starker Salpetersäure mit concentrirter englischer Schwefelsäure (2) wird zunächst eine möglichst concentrirte Salpetersäure bereitet und die darin enthaltene salpetrige Säure durch gelindes Erwärmen und Einleiten trockener Luft möglichst beseitigt. Diese Säure wird in ein durch Eis oder recht kaltes Wasser gekühltes Becherglas gebracht und sehr vorsichtig unter Umrühren mit dem Phosphorsäureanhydrid vermischt. Die Temperatur muſs vor allen Dingen immer möglichst niedrig gehalten werden und deshalb zuerst die Phosphorsäure, welche von der Salpetersäure unter heftigem Zischen aufgenommen wird, nur langsam und in kleinen Partien zugesetzt werden. Wird diese Vorsicht versäumt, so bilden sich reichliche Mengen brauner salpetriger Dämpfe, welche im anderen Falle nur in sehr geringer Menge entstehen. Der Proceſs ist beendigt, wenn beim Zusatz von Phosphorsäure keine erhebliche Erwärmung mehr erfolgt, wenn in der dickflüssig gewordenen Masse Anhydrid sich unverändert erhält. Es wird dann der syrupdicke Inhalt des Becherglases in eine tubulirte, völlig trockene Retorte gebracht und ein eng an den Retortenhals anschlieſsender Kolben vorgelegt. Dann wird bei gelinder Wärme der flüchtigste Inhalt der Retorte abdestillirt, wobei die Vorlage nur mit

(1) J. pr. Chem. [2] 6, 342; Berl. Acad. Ber. 1872, 454; Pogg. Ann. 147, 113. — (2) Rauchende Schwefelsäure erhitzt sich mit Salpetersäure; es bilden sich nitröse Dämpfe und freier Sauerstoff. Bei der Destillation geht die früher (Jahresber. f. 1871, 220) beschriebene Verbindung von salpetriger Säure und Schwefelsäure über.

kaltem Wasser, nicht mit Frostmischung gekühlt wird. Es entwickeln sich hierbei zuerst braune Dämpfe und im Halse der Retorte erscheinen ölige Tropfen. Die Destillation wird so lange fortgesetzt als die letzteren übergehen. Das Destillat besteht aus zwei mit einander nicht mischbaren, etwas verschieden gefärbten Flüssigkeiten. Man gieſst es in ein enges Reagensglas, decantirt die obere, tief orangeroth gefärbte Flüssigkeit und kühlt letztere zunächst mit Eiswasser ab. Sie trübt sich dann und es sondert sich aus ihr eine geringe Menge einer heller gefärbten Flüssigkeit ab, von welcher sie durch nochmaliges Decantiren getrennt wird. Diese Flüssigkeit wird nun in ein dünnwandiges enges Stöpselrohr gegossen und mittelst Eis oder einer Frostmischung erkaltet. Es überkleidet sich dann die innere Wand des Rohres mit einer festen Kruste, es entstehen gut ausgebildete, durchsichtige, zuweilen 5 bis 6 mm lange prismatische, gelblich gefärbte Krystalle, welche von einer tief orangerothen Mutterlauge umgeben sind. Die Krystalle sind das Anhydrid, die sie umgebende Mutterlauge ist eine sehr flüchtige, salpetrige Säure und Anhydrid enthaltende Flüssigkeit. Die Krystallmasse wird bei möglichst gelinder Wärme wieder eingeschmolzen, die entstandene Flüssigkeit abgekühlt und von der ausgeschiedenen Krystallmasse die abgesonderte Mutterlauge abgegossen. Salpetersäureanhydrid.

Das Salpetersäureanhydrid (1) $N_2\Theta_5$ ist bei niederer Temperatur hart, trocken, läſst sich zerbröckeln und adhärirt wenig an der Gefäſswand. Bei 15 bis 20° ist es mehr oder weniger gelb gefärbt, in der Kältemischung erscheint es fast farblos. Es verflüchtigt sich äuſserst leicht und aus seinen Dämpfen bilden sich an den kälteren Stellen des Rohrs oft schön ausgebildete, klare prismatische Krystalle. Diese Substanz ist leicht zersetzbar, bei einer

(1) Zur Analyse wurde eine abgewogene Menge Substanz mit feuchter Luft in Berührung gebracht, dann Wasser zugegeben und mit Barytwasser titrirt. Der Sauerstoffgehalt wurde durch Eisenvitriol bestimmt.

Salpetersäureanhydrid.

Temperatur von etwa 10° Luftwärme läfst sie sich jedoch ohne eine erhebliche Aenderung mehrere Tage aufbewahren. Der Schmelzpunkt liegt etwa bei 30°. Einmal geschmolzen bleibt das Anhydrid lange flüssig, erstarrt aber sofort durch einen Glassplitter oder hineingebrachten Krystall. Es hat geschmolzen eine weit dunklere Farbe als fest und exhalirt dann unter Zersetzung braune Dämpfe. Das spec. Gewicht nähert sich dem Werthe 1·64. Gegen andere Substanzen verhält es sich folgendermafsen: Schwefel veranlafst sofort Entwicklung von braunen Dämpfen und Bildung eines weifsen Sublimats, welches sich wie eine Verbindung von Schwefelsäureanhydrid und salpetriger Säure verhält. Phosphor verbrennt im gelinde erwärmten Anhydrid mit grofsem Glanze. Kohle wirkt weder bei gewöhnlicher Temperatur noch auf das zum Sieden erwärmte Hydrat ein. In den Dämpfen des Anhydrids dagegen verbrennt die partiell entzündete Kohle mit blendendem Lichte, wie in reinem Sauerstoff. Die Metalle zersetzen der Mehrzahl nach das Anhydrid nicht, die meisten verhalten sich passiv, wie Eisen gegen concentrirteste Salpetersäure. Kalium verbrennt damit mit grofsem Glanze. Auf manche organische Substanzen wirkt es mit äufserster Heftigkeit. Ein Bruchstück Naphtalin erregt z. B. beim Berühren mit dem Anhydrid eine explosionsartige Reaction. Mit Wasser verbindet es sich ähnlich wie das Schwefelsäureanhydrid, unter heftiger Reaction. Bei nicht sehr grofsem Ueberschufs von Wasser findet dabei partielle Zersetzung unter Entbindung brauner Dämpfe statt.

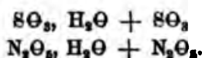
Neues Salpetersäurehydrat.

Mit concentrirter Salpetersäure vereinigt sich das Anhydrid zu einer in der Kälte krystallinisch erstarrenden Verbindung, dem Salpetersäuresubhydrat $2 N_2\Theta_5 + H_2\Theta$ (1).

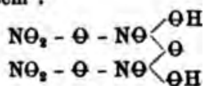
(1) Diese Verbindung ist ganz analog der Pyroschwefelsäure zusammengesetzt:

Man stellt dasselbe folgendermafsen dar. In ein dünnwandiges, mit sorgfältig eingeschliffenem Stöpsel versehenes röhrenförmiges Glas wird Anhydrid, welches bei möglichst gelinder Wärme geschmolzen worden, gebracht und zu demselben concentrirtestes möglichst farbloses Salpetersäurehydrat so lange hinzugefügt, bis das auf der Oberfläche schwimmende Anhydrid verschwunden und ein geringer Ueberschufs von Hydrat vorhanden ist. Hierauf wird das Gemisch auf 5 bis 10° abgekühlt. Nach einiger Zeit beginnt die Krystallisation des Hydrats. Man hebt dann das Glas aus der Kältemischung, wendet es um und bringt es möglichst schnell, den Stöpsel nach unten, in schräger Lage wieder in die Kältemischung. Wenn die Mutterlauge von den Krystallen abgeflossen, wird das Glas aus der Kältemischung gehoben und der Stöpsel für einen Moment abgezogen. Diefs Verfahren wird zur Reindarstellung des Hydrats noch einmal wiederholt. Es ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, aber weniger liquid als das erste Hydrat. Weber konnte es bis jetzt nur wie die gewöhnliche starke Salpetersäure gelb gefärbt erhalten. An der Luft raucht es und erhitzt sich stark beim Vermischen mit Wasser. Beim gelinden Erwärmen dunstet daraus Anhydrid ab. Es wird bei etwa 5° fest, seine Dichte ist 1,642 bei 18°. Die Verbindung in geschlossenen Röhren aufzubewahren ist sehr gefährlich, indem dadurch Explosionen eintreten können. Gegen oxydirbare Körper verhält es sich im Wesentlichen wie das Anhydrid, und bildet wie dieses mit organischen Substanzen energisch Nitroverbindungen.

Neues Salpetersäurehydrat.



re Constitution wird sein :



A. M.

Phosphor.
Phosphorbromchloride.

A. Michaelis (1) hat über Phosphorbromchloride Mittheilung gemacht. Die Verbindung PCl_3Br_2, welche nach Wichelhaus (2) nur bei starker Kälte beständig ist, ist auch bei gewöhnlicher Temperatur ein völlig stabiler Körper, vom Aussehen des Phosphorsuperbromids. Die Vereinigung von Brom und Phosphor geht nur viel langsamer vor sich, als diefs bei der Vereinigung dieses Körpers mit Chlor der Fall ist. Zu seiner Bildung ist es nöthig, eine Mischung von Brom und Phosphorchlorür am besten im zugeschmolzenen Rohr längere Zeit einer Winterkälte auszusetzen. Es bildet sich dann das Bromchlorid als gelbrothe Masse, welche sich bei 35° in Phosphorchlorür und Brom trennt. Mit Wasser und Säuren zersetzt es sich ebenso wie ein Gemenge von Phosphorchlorür und Brom, von dem Geuther und Michaelis (3) nachgewiesen haben, dafs es sich gemäfs der Gleichung



$$3 PCl_3Br_2 + 3 H_2O = 2 POCl_3 + POBr_3 + 3 ClH + 3 BrH$$

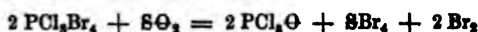
umsetzt.

Bringt man einen Krystall dieser Verbindung (4) oder auch nur von dem Phosphorchlorür, welches sich bei der Bildung dieser Krystalle über denselben befindet, zu einer Mischung von Phosphorchlorür und Brom, so erstarrt die untere dunkle Schicht sofort, indem eine Verbindung PCl_3Br_4 entsteht. Diese plötzlich Krystallisation tritt nur durch PCl_3Br_2, nicht durch PCl_5 oder PBr_5 ein. Michaelis erklärt die Bildung dieser Verbindung dadurch, dafs Er annimmt, die untere dunkle Schicht (5), welche sich durch Zusammenbringen von Brom und Phosphorchlorür bildet, sei eine übersättigte Lösung von PCl_3Br_2 in Brom. In dem Moment,

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 9. — (2) In der Jahresber. f 1868, 148 citirten Abhandlung. — (3) Jahresber. f. 1870, 276. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 411. — (5) Nach directen Analysen enthielt diese auf 1 Gewichtstheil PCl_3 2·99 Th. Brom und entsprach ungefähr der Formel PCl_3Br_5.

in welchem durch etwas hineingebrachtes festes PCl_3Br_2 die Krystallisation beginne, verbinde sich dann das Phosphorbromchlorid mit dem überschüssigen Brom, es krystallisire mit diesem zusammen, ebenso wie ein Salz aus einer wässerigen Lösung mit Krystallwasser sich ausscheide. Das Phosphorbromchlorid PCl_3Br_4 bildet grofse schöne Krystalle von dunkelrother Farbe, welche einen blauen Reflex besitzen. Hat man einmal etwas von der Verbindung dargestellt, so kann man sich leicht unbegrenzte Mengen derselben verschaffen, da sie, wie schon erwähnt, ein Gemisch von Phosphorchlorür und Brom unter ziemlich bedeutender Erwärmung sofort erstarren macht. In der Wärme schmilzt die Verbindung zu einer dunkelrothen Flüssigkeit, die sich allmälig in zwei Schichten theilt. Beim Erstarren entstehen wieder die ursprünglichen Krystalle. Mit viel Wasser zersetzen sich diese in Phosphorsäure, Salzsäure, Bromwasserstoffsäure und freies Brom, mit wenig Wasser in Phosphoroxychlorid, Phosphoroxybromid, Bromwasserstoff, Chlorwasserstoff und freies Brom. Trockene schweflige Säure setzt sich mit der Verbindung nach der Gleichung

Phosphorbromchloride.



$$2\,PCl_3Br_4 + SO_2 = 2\,PCl_3O + SBr_4 + 2\,Br_2$$

um.

Auch Prinvault (1) hat die Einwirkung von Phosphorchlorür auf Brom studirt. Setzt man zu Phosphorchlorür so lange Brom, bis die zuerst entstandenen zwei Schichten verschwunden sind und erhitzt dann im Wasserbade so lange auf 65°, als noch Brom entweicht, so hinterbleibt ein rothbrauner öliger Rückstand, welcher 4 oder 5° über 0° in braunen, metallglänzenden Nadeln erstarrt. Diese Verbindung läfst sich unter 90° unzersetzt destilliren und zwar sind ihre Dämpfe farblos. Die Analyse ergab die Formel $PCl_3Br_8 = PBr_5, 3\,ClBr$. Durch schnelle Destillation über 90° tritt Zersetzung ein und es

(1) Compt. rend. 74, 868.

Phosphor-bromchloride.

setzen sich dann in der Vorlage schöne prismatische Krystalle einer Verbindung PCl_2Br_7 an. Diese Verbindung entsteht auch, wenn man Phosphorchlorür zu Brom hinzutropfen läfst, bis zwei Flüssigkeitsschichten entstehen. Nach einiger Zeit bilden sich dann schöne Krystalle, welche zuweilen 2 oder 3 mm lang sind. Dieselben lösen sich in der Kälte in Phosphorchlorür. Erhitzt man diese Lösung bis zum Sieden des Chlorürs, so setzen sich gelbe Krystalle eines Chlorbromphosphors $PCl_4Br = PCl_3ClBr$ ab, welche auch durch Einwirkung von Chlorbrom auf Phosphorchlorür entstehen. Mit Hülfe dieser Verbindungen hat Prinvault noch eine vierte PCl_3Br_4 erhalten, deren Bildung vielleicht nach den Gleichungen



$$PCl_2Br_8 + PCl_3 = PCl_2Br_7 + PCl_4Br$$



$$PCl_2Br_7 + PCl_4Br = 2\,PCl_3Br_4.$$

erfolgt.

A. Michaelis (1) hat die Versuche Prinvault's wiederholt und theilweise abweichende Resultate erhalten. Als Michaelis zu Phosphorchlorür überschüssiges Brom hinzufliefsen liefs, so dafs auf 1 Mol. PCl_3 etwa 4 Mol. Brom kamen, entstand unter ziemlich starker Erwärmung eine gleichförmige ölige Flüssigkeit, welche nach einigen Minuten eine grofse Menge Krystalle auszuscheiden begann und nach ungefähr 2 Stunden fast völlig erstarrt war. Diese Krystalle bildeten braune Nadeln mit schön grünem Reflex, waren aber von so grofser Unbeständigkeit, dafs es unmöglich war, sie gänzlich von der anhaftenden Mutterlauge zu trennen. Sie hatten ungefähr die Zusammensetzung PCl_3Br_8, schmolzen bei etwa 25° und die verflüssigte Masse erstarrte beim Erkalten sofort wieder. Der Dampf derselben ist unter 90° durchaus nicht farblos, sondern von der Farbe des Bromgases. — In Bezug auf die Constitution dieser Verbindungen theilt Michaelis nicht die An-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 414.

sicht Prinvault's, der sie für Verbindungen von PBr_5 mit Chlorbrom hält. Wäre diese Ansicht richtig, so müfste durch Einwirkung von schwefliger Säure Phosphoroxybromid und Chlorbrom entstehen; diefs ist aber nicht der Fall, sondern es bildet sich Phosphoroxychlorid, Bromschwefel und freies Brom. Diefs macht es wahrscheinlich, dafs obige Verbindungen molekulare Additionen von Brom mit PCl_3Br_2: $PCl_3Br_2 . Br_2$ und $PCl_3Br_2(Br_2)_3$ sind, also analoge Constitution wie $PCl_5 . JCl$; PCl_5FeCl_3 u. s. w. haben.

Phosphorsulfobromide.

A. Michaelis (1) hat eine Untersuchung über die Sulfobromide des Phosphors veröffentlicht. Von der Annahme, dafs der Phosphor fünfwerthig sei, ausgehend, hielt Er es für wahrscheinlich, dafs zu Dreifach-Schwefelphosphor P_2S_3 sich noch 4 Atome Brom addiren könnten. Der Versuch bestätigte diese Annahme. Der fein gepulverte Schwefelphosphor wird mit Schwefelkohlenstoff übergossen, dann die entsprechende Menge Brom (mit etwa dem gleichen Volum CS_2 verdünnt) tropfenweise unter häufigem Schütteln und fortwährender Abkühlung des Gefäfses hinzugefügt, der Schwefelkohlenstoff abdestillirt, das rückständige ölige Product mit Aether ausgezogen und die klar abgegossene Lösung bei möglichst niederer Temperatur durch Destillation im Kohlensäurestrom vom Aether befreit. Es hinterbleibt eine ölige Flüssigkeit, die häufig trüb aussieht, beim Stehen in einem verschlossenen Gefäfs sich jedoch schnell vollständig klärt. Sie hat die Zusammensetzung $P_2S_3Br_4$ und die Constitution $\genfrac{}{}{0pt}{}{Br_2}{S}P\text{-}S\text{-}P\genfrac{}{}{0pt}{}{Br_2}{S}$. Erhitzt man das *Pyrophosphorsulfobromid* mit Phosphorsuperbromid, so bildet sich geradeauf Orthophosphorsulfobromid:



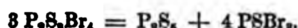
$$P_2S_3Br_4 + PBr_5 = 3\,PBr_3S.$$

Das Pyrobromid bildet eine ölige hellgelbe Flüssigkeit, welche an der Luft stark raucht, indem sie sich unter

(1) Ann. Chem. Pharm. 164, 9; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 4.

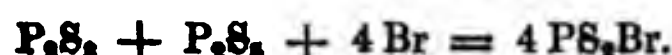
Phosphorsulfobromide.

Schwefelabscheidung dabei trübt. Ihr Geruch ist zugleich aromatisch und stechend. Spec. Gew. bei 17° = 2·2621. Es ist nicht unzersetzt destillirbar :



$$3\,P_2S_3Br_4 = P_2S_5 + 4\,PSBr_3.$$

Das Orthophosphorsulfobromid zerfällt dann weiter in Schwefel und P_2Br_6S. Mit Wasser zersetzt sich das Pyrobromid in Schwefel, Orthophosphorsulfobromid, Schwefelwasserstoff, phosphorige Säure und eine schwefelhaltige Phosphorsäure, wahrscheinlich $P_2S_3(\Theta H)_4$. Die Einwirkung von Alkalien ist analog der des Wassers, nur dafs sie stürmischer verläuft und weder Schwefel noch Orthophosphorsulfobromid ausgeschieden werden. — Bei der Darstellung des Pyrobromids bleibt beim Lösen in Aether eine sehr dickflüssige gelbe Substanz ungelöst, welche vielleicht das Metasulfobromid PS_2Br ist, das sich durch etwas dem Dreifach-Schwefelphosphor beigemengten Fünffach-Schwefelphosphor gebildet haben kann :



$$P_2S_3 + P_2S_5 + 4\,Br = 4\,PS_2Br.$$

Durch Einwirkung von absolutem Alkohol auf Pyrophosphorsulfobromid bilden sich Aethoxylsubstitutionsproducte : *Triäthylpyrophosphorsulfobromid* $P_2S_3(\Theta C_2H_5)_3Br$, *Pyrosulfophosphorsäureäthyläther* $P_2S_3(\Theta C_2H_5)_4$ und *Diäthoxyldiäthsulfylpyrosulfophosphorsäureäther* $P_2S_3(\Theta C_2H_5)_2(SC_2H_5)_2$. Letztere Verbindung ist schon früher von Carius (1) auf andere Weise erhalten worden.

Das *Orthophosphorsulfobromid* $PSBr_3$ läfst sich am leichtesten auf die Weise darstellen, dafs man gleiche Theile Phosphor und Schwefel für sich in Schwefelkohlenstoff löst und dann unter stetem Abkühlen 8 Th. Brom zufliefsen läfst. Nach beendigter Einwirkung wird dann die meist trüb aussehende Flüssigkeit mit möglichst grofser Flamme schnell destillirt, wobei man das zuerst Uebergehende

(1) Jahresber. f. 1861, 586.

als schwefelkohlenstoffhaltig für sich auffängt. Ein Theil des Sulfobromids setzt sich krystallinisch im Retortenhalse ab, ein anderer ist in dem flüssigen Inhalt der Vorlage enthalten. Der letztere wird so lange mit immer frischen Mengen Wasser behandelt, bis das anfänglich am Boden liegende gelbe Oel zu einer festen Masse erstarrt ist. Man erhält so zunächst ein *Hydrat* des Phosphorsulfobromids $PSBr_3 + H_2O$ als schön gelbe krystallinische Masse, von aromatischem, die Augen reizendem Geruch. Spec. Gew. bei $18^0 = 2{,}7937$. Es schmilzt bei 35^0 und zerfällt dabei in Wasser und reines Sulfobromid. Die Verbindung raucht anfangs an der Luft nicht, nach einigen Tagen entwickelt sich jedoch unter allmäliger Zersetzung Bromwasserstoffsäure. Um das wasserfreie Sulfobromid daraus darzustellen, löst man in Schwefelkohlenstoff und behandelt die Lösung mit Chlorcalcium. Beim Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs hinterbleibt dann das Sulfobromid als gelbe Flüssigkeit, welche meistens erst bei Berührung mit einem festen Körper zu einer strahlig krystallinischen Masse erstarrt. Es schmilzt bei 38^0 und zeigt in hohem Grade die Erscheinung des Ueberschmelzens. In Aether, Schwefelkohlenstoff, Phosphorchlorür und -bromür ist es leicht löslich. Aus letzteren krystallisirt es in gelben Octaëdern des regulären Systems. Gegen Wasser ist das Sulfobromid ziemlich beständig. In der Kälte wird es erst nach längerer Zeit davon angegriffen, beim Erhitzen geht die Einwirkung zwar schneller vor sich, ein grofser Theil des Bromids geht aber unzersetzt mit den Wasserdämpfen über. Es bildet sich dabei Bromwasserstoffsäure, viel phosphorige Säure und Schwefel und wenig Phosphorsäure und Schwefelwasserstoff, während bekanntlich Phosphorsulfochlorid nur in Salzsäure, Phosphorsäure und Schwefelwasserstoff zerfällt. Die Bildung von phosphoriger Säure und Schwefel erklärt Michaelis folgendermafsen. Schwefephosphors. Natron $PS(Na\Theta)_3$ zerfällt nach Würtz durch freie Säure in Schwefelwasserstoff und Phosphorsäure. Nach Michaelis

Phosphorsulfobromide.

Phosphorsulfobromide. bildet sich dabei aber immer auch phosphorige Säure und freier Schwefel. Wenn nun $PSCl_3$ und $PSBr_3$ mit Wasser zusammenkommen, so kann entweder das Chlor resp. Brom oder der Schwefel ausgetauscht werden. Ersteres ist beim Sulfobromid der Fall, es entsteht also HBr und $PS(\Theta H)_3$, welch letztere dann in $P(OH)_3$, S, $P\Theta(\Theta H)_3$ und SH_2 zerfällt, letzteres beim Sulfochlorid, es bildet sich also $P\Theta Cl_3$ und SH_2, resp. dieses Gas und $P\Theta(\Theta H)_3$. Mit Alkohol bildet das Sulfobromid das schon von Carius (1) dargestellte monosulfophosphors. Aethyl $PS(\Theta C_2H_5)_3$.

Das Orthophosphorsulfobromid ist nicht völlig ohne Zersetzung flüchtig. Bei langsamer Destillation bildet sich Schwefel und eine Verbindung $PSBr_3 + PBr$, welche bei 205° siedet :



$$2\,PSBr_3 = P_2SBr_6 + S.$$

Zum Schlufs stellt Michaelis eine Reihe von Phosphorverbindungen mit dem Ihm wahrscheinlichen rationellen Formeln zusammen.

Phosphorsulfobromchlorid. A. Michaelis (2) hat Phosphorsulfobromchlorid dargestellt. Es wurde zuerst durch Einwirkung von Phosphorchlorür auf Mercaptan *Aethylsulfophosphorigsäurechlorür* $PCl_2(S\Theta_2H_5)$ (farblose, bei 172 bis 175° siedende Flüssigkeit) dargestellt und zu diesem Brom tropfenweise und unter Abkühlung hinzugefügt. Es ging dann folgende Reaction vor sich :



$$PCl_2(S\Theta_2H_5) + Br_2 = PCl_2Br.S + Br\Theta_2H_5.$$

Die erhaltene Flüssigkeit wurde fractionirt destillirt, der zwischen 150 und 180° siedende Theil so lange mit Wasser geschüttelt bis keine Einwirkung mehr wahrzunehmen war, die übrig gebliebene Flüssigkeit von dem Wasser getrennt, mit Chlorcalcium entwässert und durch

(1) Jahresber. f. 1861, 581. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 146.

gelindes Erwärmen die absorbirte Chlor- und Bromwasserstoffsäure entfernt. Das so erhaltene Phosphorsulfobromchlorid PCl_2BrS ist eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit von aromatisch stechendem, dem Phosphorsulfochlorid ähnlichem Geruch. Es beginnt bei 150° zu sieden, bald aber steigt der Siedepunkt, indem unter Zurücklassung von Schwefel theilweise Zersetzung eintritt. Gegen Wasser ist die Verbindung sehr beständig, sie läfst sich ebenso wie das Phosphorsulfochlorid theilweise mit dem Wasser überdestilliren. Um sie vollständig durch Wasser zu zersetzen, mufs man sie 4 Stunden lang mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr auf 150° erhitzen. Es bilden sich dann, wie zu erwarten, freier Schwefel, Schwefelwasserstoff, Phosphorsäure und phosphorige Säure neben Chlor- und Bromwasserstoff. Die Menge des freien Schwefels ist gerade die Hälfte von der, welche aus Phosphorsulfobromid frei wird. Phosphorsulfobromchlorid.

T. E. Thorpe (1) hat in Folge der S. 216 besprochenen Arbeit von Gustavson die Einwirkung von Fünffach-Schwefelphosphor auf Vierfach-Chlorkohlenstoff versucht, um CCl_2S und $PSCl_3$ zu erhalten. Die Substanzen reagirten aber selbst in höherer Temperatur gar nicht auf einander. Fünffach-Schwefelphosphor gegen CCl_4.

A. Oppenheim (2) hat zur Darstellung von Phosphormetallen Phosphor auf Metalle in alkalischer Lösung einwirken lassen. Kupferoxyd gelöst in Ammoniak, Bleioxyd in Kali, Silberoxyd in Ammoniak, Cadmiumoxyd in Kali (?), Zinnoxydul in Kali und Zinkoxyd in Ammoniak wurden am umgekehrten Kühler mit Phosphor und etwas Benzol gekocht. Die Zinnlösung schied eine weifse Masse aus, wie sie die Säuren des Phosphors mit der Metalllösung geben. Die Lösungen des Kupfers, Nickels, Blei's, Silbers und Cadmiums gaben dunkle Niederschläge; dieselben wurden mit Phosphormetalle.

(1) Chem. Soc. J. [2] 10, 452. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 979.

Phosphormetalle.

Wasser, Alkohol und dann mit Schwefelkohlenstoff gewaschen und im luftleeren Raum getrocknet. Der braune Niederschlag der *Kupferlösung* bestand vorwaltend aus metallischem Kupfer und Kupferoxyd mit nur geringen Mengen von Phosphor. Die *Nickellösung* gab einen Niederschlag von der Zusammensetzung P = 12·0, 12·8, Ni = 67·07, 66·8. Er bestand offenbar aus Phosphormetall und dem Salz einer Säure des Phosphors. Der Niederschlag der *Bleilösung* war gröfstentheils metallisches Blei (98 bis 99 Proc.). Auch das *Silber* war metallisch abgeschieden. Die *Cadmiumlösung* gab in reichlicher Menge ein hellbraunes Pulver, welches mit HCl Phosphorwasserstoffgas entwickelte, mit Salpetersäure unter Entzündung des frei werdenden Gases explodirte. Der Niederschlag gab jedoch bei der Analyse wechselnde Resultate und enthielt neben *Phosphorcadmium* noch eine sauerstoffhaltige Substanz. Beim Glühen im Wasserstoffstrom entweicht Wasser, Phosphordampf und Phosphorwasserstoff und es bleibt eine graue metallglänzende krystallinische Substanz zurück, deren Zusammensetzung genau der Formel Cd_3P_2 entspricht. Für doppelte Umsetzung mit organischen Substanzen (Jodäthyl, Schwefeläthyl) hat es sich ungeeignet erwiesen.

Zinkoxyd wird auch beim Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren nicht angegriffen.

S i d o t (1) hat durch Erhitzen von Clavierdraht in Phosphordampf und mehrmaliges Glühen des erhaltenen Products im Schmelztiegel ein *Phosphoreisen* von der Zusammensetzung Fe_8P erhalten. Dasselbe bildet eine metallische Masse vom Ansehen des Roheisens; beim Zerschlagen zeigt sich das Innere mancher Stücke mit sehr schönen Krystallen bekleidet, welche quadratische Prismen sind und bis 1 cm Länge erreichen. Ihre Farbe ist stahlgrau, meist aber sind sie bunt angelaufen; ihre Härte ist

(1) Compt. rend. **74**, 1425; Dingl. pol. J. **205**, 118.

Phosphormetalle.

sehr bedeutend, derjenigen des Stahles gleichkommend. Diefs Phosphoreisen ist stark magnetisch.

Daubrée (1) bemerkt hierzu, dafs vor einigen Jahren Boblique im Ardennen-Departement Phosphoreisen in grofsem Maafsstabe dargestellt habe, indem Er die in den Schichten des dortigen Gault häufig vorkommenden Knollen von phosphorsaurem Kalk im Hochofen zusammen mit Eisen reducirte. Dieses Phosphoreisen glich hinsichtlich seines metallischen Aussehens und seines krystallinischen Aggregatzustandes dem von Sidot dargestellten Producte und war auch sehr magnetisch, doch konnte die Krystallform nicht mit Sicherheit bestimmt werden.

C. Freese (2) bemerkt, dafs Er die Methode, nach welcher Sidot sein vermeintliches Phosphoreisen erhalten, bereits vor 5 Jahren als eine den Eigenschaften der Eisenphosphorete nicht Rechnung tragende bezeichnet habe und hält Seine Ansicht von der Nichtexistenz eines solches Phosphoreisens aufrecht.

Krystallisirte Phosphorsäure.

E. Zettnow (3) berichtet über Krystalle von dreibasischer Phosphorsäure, welche sich aus glasiger käuflicher Phosphorsäure beim Aufbewahren in einem nicht gut schliefsenden Gefäfse an den Stengeln und besonders am Boden in einer dickflüssigen Mutterlauge gebildet hatten.

Trinatriumphosphat.

T. E. Thorpe (4) hat ein Trinatriumphosphat, welches sich als Nebenproduct bei der Sodafabrikation gebildet hatte, untersucht. Es ist dadurch ausgezeichnet, dafs es vanadinsaures Natron und Fluornatrium enthält. Die Analyse ergab $2 Na_3P\Theta_4 + NaFl + 19 H_2\Theta$. Rammelsberg fand früher für ein ähnliches Salz $Na_3P\Theta_4 + 10 H_2\Theta$.

Borsäure und Schwefelsäure gegen Natronpyrophosphat.

Schmilzt man, nach Prinvault (5), pyrophosphorsaures Natron mit Borsäure zusammen, so entsteht gewöhnliches phosphorsaures Natron ($P\Theta_4Na_2H$). Auf ein Aequivalent

(1) Compt. rend. **74**, 1427. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 94. — (3) Pogg. Ann. **145**, 643. — (4) Chem. Soc. J. [2] **10**, 661; Chem. News **25**, 225. — (5) Compt. rend. **74**, 1249.

Borsäure und Schwefelsäure gegen Natronpyrophosphat.

Pyrophosphat ist ein Aequivalent Borsäure nöthig. Erhitzt man pyrophosphorsaures Alkali mit concentrirter Schwefelsäure bis sich keine Dämpfe der letzteren Säure mehr zeigen und löst den Rückstand in mit Phosphorsäure angesäuertem Wasser, so bilden sich beim Abdampfen Krystalle einer Verbindung PO_5, 2 (SO_3, KO), HO + Aq. Dasselbe Salz entsteht auch durch Erhitzen von Schwefelsäure mit gewöhnlichem saurem phosphorsaurem Alkali. Das Kalisalz ist an der Luft unveränderlich. Beim Erhitzen auf 200° verliert es 1 Aeq. Wasser, das zweite Aeq. entweicht erst bei Rothglühhitze, im Moment, wo sich das Salz in Schwefelsäure und pyrophosphorsaures Salz zersetzt. Reines Wasser zersetzt die Verbindung in Phosphorsäure und Kaliumsulfat. Die entsprechende Säure PO_5, 2 (SO_3HO)HO bildet sich vielleicht aus Metaphosphorsäure und Schwefelsäure. Ein Gemisch beider im Verhältnifs von 1 Aeq. PO_5 zu 2 Aeq. SO_3HO ist ein dickflüssiger unkrystallinischer Syrup, welcher Eiweifs nicht mehr fällt.

Unterphosphorige Salze.

C. Rammelsberg (1) hat einige Salze der unterphosphorigen Säure dargestellt und das Verhalten derselben in der Hitze untersucht. Das *Thalliumsalz* krystallisirt wasserfrei zweigliedrig, das *Lithionsalz* mit 1 Mol. Wasser zwei und eingliedrig, das *Barytsalz* mit 1 Mol. Wasser und das wasserfreie *Kalksalz* gehören demselben System an. Die Salze von Mg, Zn, Ni, Co, welche 6 Mol. Wasser enthalten, bilden ausgezeichnete reguläre Krystalle. Die Salze von Tl, Ca, Cd und Pb sind frei von Krystallwasser; alle übrigen verlieren ihren Wassergehalt vollständig und ohne Zersetzung zwischen 100 und 200°, nur die Salze von Ni und Co vertragen keine höhere Temperatur als 130 bis 140° ohne sich zu zersetzen. — Nach Rammelsberg ist

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 492; Berl. Acad. Ber. 1872, 409 und 571.

das Resultat der Zersetzung in der Hitze in keinem einzigen Falle das von H. Rose angenommene, d. h. die ausschliefsliche Bildung von Pyrophosphat, sondern es sind im Allgemeinen zwei Fälle zu unterscheiden : 1) Die Zersetzung erfolgt so, dafs ein Gemenge von Pyrophosphat und Metaphosphat zurückbleibt. Bei der Lösung bleibt meist immer wenig Phosphor von rother Farbe zurück. Bei den Alkalisalzen, d. h. denen von Na, Tl und Li, besteht der Glührückstand aus je einem Molekül $R_4P_2\Theta_7$ und $RP\Theta_3$ (wenn R ein einwerthiges Metall bedeutet); er enthält also wie das unterphosphorigsaure Salz auf 1 Atom Metall 2 Atome Sauerstoff. Es wird hierbei kein Wasser frei. Die Salze von Mg, Zn und Mn liefern einen Rückstand, bestehend aus 2 Molekülen Pyrophosphat und 1 Molekül Metaphosphat, bei den Salzen Sr, Ca, Ce und Cd ist dieses Verhältnifs = 3 : 1, beim Bleisalz = 4 : 1 und beim Barytsalz = 6 : 1. 2) Die unterphosphorigsauren Salze von Ni und Co hinterlassen beim Glühen ein Gemenge von Metaphosphat und Phosphormetall. Letzteres ertheilt dem Rückstand eine schwarze Farbe und bewirkt, dafs er in Chlorwasserstoffsäure fast gar nicht löslich ist. – Zwei Salze stehen hinsichtlich ihres Verhaltens in der Hitze für sich da, das *Ammoniumsalz* und *Uransalz*. Das erstere zersetzt sich so, dafs ein Gemisch von 1 Molekül Pyrophosphorsäure und von 2 Molekülen Metaphosphorsäure zurückbleibt, das Uransalz $H_4(Ur_2\Theta_2)P_2\Theta_4 + H_2\Theta$ (gelb, schwerlöslich) wird unter Feuererscheinung und mit explosionsartiger Heftigkeit unter Wasserstoffentwicklung in ein Gemenge von 3 Molekülen Pyrophosphat, 1 Molekül Metaphosphat und 1 Molekül Phosphoret (Ur_2P) verwandelt. — Das Verhältnifs des Phosphors im Rückstande zu dem gasförmig entweichenden ist :

Unterphosphorigs. Salze.

von 5 : 1 bei Ni und Co,
„ 3 : 2 „ Na, Tb, Mg, Zn, Mn,
„ 4 : 3 „ Sr, Ca, Ce, Cd,
„ 5 : 4 „ Li, Pb,
„ 7 : 6 „ Ba.

niemals aber von 1 : 1, wie es so lange Zeit angenommen wurde. — Der Wasserstoff der unterphosphorigsauren Salze verhält sich folgendermaſsen : Die Salze von Na(K), Tl, Mg, Zn und Mn geben ebensowenig wie die des Ni, Co und Ur hierbei Wasser, sondern der Wasserstoff entwickelt sich zu $^2/_5$ frei, zu $^3/_5$ an P gebunden. Alle übrigen Salze jedoch liefern neben Wasserstoff und Phosphorwasserstoff kleine Mengen Wasser, dessen Wasserstoff $^1/_{14}$ — $^1/_9$ — $^2/_{13}$ des ganzen Gases ausmacht. Ob das Gas selbstentzündlich ist oder nicht hängt von ganz zufälligen Umständen ab (1).

Arsen. J. W. Mallet (2) hat, wie schon früher Landolt (3), gezeigt, daſs sich Arsen in geschlossenen Gefäſsen schmelzen läſst. Es wurde in Form kleiner Stückchen und von grobem Pulver in ein enges dickwandiges, aus weichem Glase bestehendes Barometerrohr eingeschmolzen und letzteres in ein schmiedeeisernes Gasleitungsrohr eingelegt. Der Zwischenraum beider Rohre war mit Sand ausgefüllt. Das Ganze wurde dann bis zur Rothgluth erhitzt. Nach dem Erkalten fand sich, daſs das Arsen zu einer vollkommenen dichten krystallinischen Masse zusammengeschmolzen war, welche die Gestalt des Glasrohrs angenommen hatte. Es war von stahlgrauer Farbe, starkem Glanz, besaſs bei 19° das spec. Gew. 5·709 und hatte eine bedeutende Cohäsion. Der Luft ausgesetzt verlor es allmählich seinen Glanz und zeigte ganz das chemische Verhalten des gewöhnlichen, durch Sublimation erhaltenen krystallinischen Arsens. Die zum Schmelzen des Metalls

(1) Die angeführte Zersetzung der unterphosphorigs. Salze läſst sich *genau* wiedergeben durch die Gleichungen :


$5\,H_2NaP\Theta_2 = N_4P_2\Theta_7 + NaP\Theta_3 + 2\,PH_3 + 2\,H_2$;


$5\,H_4ZnP_2\Theta_4 = 2\,Zn_2P_2\Theta_7 + ZnP_2\Theta_6 + 4\,PH_3 + 4\,H_2$;


$7\,H_4SrP_2\Theta_4 = 3\,Sr_2P_2\Theta_7 + SrP_2\Theta_6 + 6\,PH_3 + 4\,H_2 + H_2\Theta$ u. s. w.

A. M.

(2) Chem. News **26**, 97; Dingl. pol. J. **205**, 575. — (3) Jahresber. f. 1859, 182.

erforderliche Temperatur liegt zwischen dem Schmelzpunkte des Antimons und Silbers.

Arsenhaltige grüne Farben.

F. W. Draper (1) bespricht die grofse Gefährlichkeit der Anwendung arsenhaltiger grüner Farben.

G. J. Warner (2) macht in Folge dessen darauf aufmerksam, dafs in einem zu Verzierungen gebrauchten „magenta" Papier viel Arsen enthalten sei. Ebenso führt J. W. Young (3) einige Arsen enthaltende Substanzen an.

Vertheilung des Arsens im Organismus.

C. Draper (4) bespricht den Uebergang von Arsen in verschiedene Theile des Organismus bei einer Arsenvergiftung.

Bor.

Chlorbor gegen Porcellan,

Nach L. Troost und P. Hautefeuille (5) wird, wenn man dampfförmiges Chlorbor durch ein innen nicht glasirtes und mit ebenfalls nicht glasirten Porcellanstücken angefülltes Porcellanrohr hindurchgehen läfst, die Porcellanmasse bei Hellrothglühhitze stark angegriffen, indem sich *Chloraluminium, Chlorsilicium* und *Aluminiumborat* bilden. Bei Anwendung von glasirtem Porcellan bildet sich auch noch ein Doppelsalz von Chloraluminium und Chlorkalium. Läfst man Chlorbor auf reine Thonerde einwirken, so bildet sich (**gegen Thonerde,**) bei einer Temperatur, bei welcher sich aus Chlor, Aluminium und Kohle Chloraluminium bildet, Chloraluminium und Aluminiumborat. Bei Anwendung von Kieselsäure bildet (**gegen Kieselsäure.**) sich unter gleichen Umständen *Chlorsilicium* und *Borsäure*. Analog verhalten sich Zirkon und Titanoxyd.

Borsäure.

De Luynes (6) bespricht einige Eigenschaften der Borsäure. Die glasige (geschmolzene) Borsäure ist so hart, dafs sie Glas ritzt und von Sand kaum angegriffen wird. Sie wirkt stark auf das polarisirte Licht.

Fluorborkalium.

F. Stolba (7) hat über eine neue Darstellungsmethode und über die Eigenschaften von Fluorborkalium Mittheilung

(1) Chem. News **26**, 29, 39, 52, 90 u. 102. — (2) Chem. News **26**, 69. — (3) Chem. News **26**, 105. — (4) Am. Chemist 1872, **3**, 3. — (5) Compt. rend. **75**, 1819. — (6) Instit. 1872, 141. — (7) Chem. Centr. 1872, 395.

Fluorborkalium. gemacht. In einen geräumigen Glaskolben, der mittelst eines Kautschuckstöpsels mit einem weiten langen Glasrohr verbunden ist, welches in der Mitte zu einer geräumigen Kugel aufgeblasen, bringt man 156 g geschlämmten Fluſsspath, 62 g krystallisirte gewöhnliche Borsäure, 327 g rohe Salzsäure (von 33 Proc. HCl) und verdünnt mit dem halben Volum Wasser vom Volum der Salzsäure. Man erwärmt dann auf einem mit Asbest belegten Drahtnetz und steigert die Temperatur des geneigten Kolbens so hoch, als es eben angeht, ohne daſs Dämpfe aus dem Glasrohre entweichen. Wenn nach Verlauf von 2 bis 3 Stunden das Volumen des Fluſsspaths nicht weiter abnimmt, läſst man erkalten, verdünnt mit dem halben Vol. Wasser und filtrirt durch ein von einem Leinenfilter geschütztes Papierfilter. Das Filtrat wird so lange mit einer warm gesättigten Salpeter- oder Chlorkaliumlösung versetzt, als sich noch ein Niederschlag absetzen will, dieser auf einem Leinenfilter oberflächlich ausgewaschen und kräftig abgepreſst. Hierauf zerreibt man das gepreſste Salz mit Wasser und wäscht nun so lange, bis die Chlorreaction sehr schwach wird. Man preſst nun abermals aus und krystallisirt aus einer siedend gesättigten ammoniakalischen Lösung um. Letzteres ist nothwendig, um einen Rückhalt des Kieselfluorkaliums zu zersetzen. Die erhaltenen Krystalle werden nach dem Erkalten ausgesüſst und gepreſst, eventuell noch einmal der gleichen Behandlung unterworfen. Bei der Operation im Groſsen nimmt man geräumige Steinkrüge, die mit Wasser oder besser Dampf erhitzt werden und mit einem geeigneten Condensator in Verbindung stehen. Man erhält so etwa 35 g reines Salz. Man kann das Fluorborkalium auch durch Einwirkung von Borsäure auf Kieselfluſssäure in der Wärme und nachherige Behandlung mit kohlensaurem Kali erhalten, doch ist diese Methode langwieriger und nicht so ergiebig. Die Verbindung bildet bekanntlich ein krystallinisches Pulver, an welchem man unter dem Mikroskop deutliche Krystalle, wie es scheint

des orthorhombischen Systems wahrnimmt. Spec. Gew. mittelst conc. wässeriger Lösung 2·524, mittelst Petroleum 2·498. 1 Th. Salz braucht 223 Th. Wasser bei 20° zur Lösung. Eine wässerige Lösung von Borfluorkalium reagirt nur anfangs neutral, dann wird sie sauer, neutralisirt man dann, so wird sie nach einiger Zeit abermals sauer und sofort, so dafs man im Verlauf einiger Tage sehr ansehnliche Mengen Normallauge zur Sättigung braucht. Es findet höchst wahrscheinlich eine Spaltung des zersetzenden Antheils in Fluorkalium und freie Borfluorwasserstoffsäure statt, welche Stoffe sich beim Verdunsten des Wassers wieder vereinigen. In der Wärme geht die Zersetzung noch schneller vor sich. Beim Erhitzen verknistern die Krystalle des Salzes zuerst ziemlich heftig und schmelzen dann (vor der Glühhitze) zu einer wasserhellen Masse, die beim Erkalten milchweifs wird. Bei Glühhitze kommt die Masse ins Kochen und entwickelt Fluorborgas unter Zurücklassung von Fluorkalium. Der ungefärbten Flamme der Bunsen'schen Lampe ertheilt die Verbindung zuerst grüne, dann grünviolette und zuletzt violette Färbung. Durch Kieselflufssäure wird das Fluorborkalium unter geeigneten Umständen in der Wärme leicht zersetzt indem Kieselfluorkalium und Fluorborwasserstoffsäure gebildet werden. Durch Einwirkung einer Auflösung von Kieselsäurehydrat in Salzsäure in der Wärme auf Fluorborkalium entsteht Kieselfluorkalium. Fluorborkalium.

G. Rose (1) hat das Verhalten des Diamants und Graphits beim Erhitzen studirt. Der Diamant wurde zuerst bei *Abschlufs der Luft* erhitzt. In einen starken gläsernen Cylinder von etwa 6 Zoll Länge pafsten vermittelst metallener Deckel die beiden Pole (Kohlenspitzen) eines grofsen, von W. Siemens construirten dynamoelektrischen Apparats luftdicht ein. In eine dieser Kohlenspitzen wurde Kohlenstoff. Verhalten von Diamant und Graphit in der Hitze.

(1) Berl. Acad. Ber. 1872, 516.

Verhalten von Diamant und Graphit in der Hitze.

der Diamant hineingebracht und der Cylinder dann luftleer gemacht. Sobald die Kohlenspitzen rothglühend geworden waren, zersprang der Diamant mit heftiger Detonation in gröfsere und kleinere Stücke, die alle stark geschwärzt erschienen. Ein zweiter Versuch, bei welchem der Diamant fester in die Kohle eingeschlossen wurde, hatte dasselbe Resultat. Die Schwärung beschränkte sich bei genauerer Betrachtung nur auf die Oberfläche und bildete nur eine dünne haardicke Rinde, die von der inneren, unverändert und durchsichtig gebliebenen Masse scharf abschnitt. Sie färbte ab, man konnte mit ihr auf Papier schreiben und bestand aus Graphit (1). — Um das Zerspringen des Diamants, welches offenbar von der zu plötzlichen Erhitzung herrührte, zu vermeiden, wurde in einen kleinen aus sehr fester Kohle geschnittenen Würfel ein kleines Loch von der Gröfse des hineinzulegenden Diamants gebohrt und nachdem letzterer hineingebracht das Loch mit einem Stöpsel aus demselben Stoff möglichst luftdicht verschlossen. Dieser Würfel wurde in die Mitte eines mit Holzkohlenpulver angefüllten Graphittiegels gestellt und wohl verschlossen das Ganze darauf in einem von W. Siemens neu construirten Regenerativofen eine halbe Stunde lang einer Hitze ausgesetzt, bei welcher Roheisen schmilzt. Nach dem Erkalten zeigte sich der Diamant vollständig unverändert, von einer Schwärzung war nicht das Mindeste zu bemerken. Dieser Diamant war ein vollkommen ausgebildeter Krystall gewesen. Als ein in Form einer Rosette geschliffener Diamant auf dieselbe Weise 10 Minuten lang einer Hitze ausgesetzt wurde, bei welcher Stabeisen schmilzt, hatte derselbe zwar seine Form und die Glätte seiner Flächen unverändert beibehalten, war aber vollkommen schwarz und undurchsichtig

(1) Diefs wurde dadurch nachgewiesen, dafs ein geschwärztes Stück mit Salpeter geschmolzen wurde. Die Schwärzung verschwand dadurch nicht.

Verhalten von Diamant und Graphit in der Hitze.

geworden und hatte starken metallischen Glanz erhalten. Die schwarze Masse bildete aber nur eine haardicke Schicht, die wie bei dem früheren Versuch abfärbend und schreibend war. Diese Versuche ergänzen die ähnlichen Versuche, die Schrötter (1) mit dem Diamant angestellt hat. Das Erhitzen des Diamants bei Zutritt der Luft geschah in der Muffel eines Probirofens. Der Diamant wurde auf Thonscherben gelegt und dann in die glühende Muffel hineingeschoben. Er wird erst rothglühend und ist dann nicht erkennbar, weil er dieselbe Farbe annimmt wie der Thonscherben, dann mit dem stärksten Lichte weifsglühend; Farbe und Glanz behält er nun, bis er, immer kleiner werdend, verschwindet, wobei er zuletzt noch aufglüht, wie der noch glimmende Docht einer Kerze, wenn er verlöscht. Bei der Verbrennung erhalten die Octaëder- und Spaltungsflächen sogleich regelmäfsige dreieckige Eindrücke, wie alle Krystalle die in Säuren auflöslich, aber nur kurze Zeit damit in Berührung gelassen und geätzt werden. Die Eindrücke sind nur klein und müssen natürlich unter dem Mikroskop beobachtet werden. In Bezug auf die nähere Besprechung derselben verweisen wir auf die Abhandlung. Eine auch nur geringe stellenweise Schwärzung und eine Umänderung zu Graphit konnte so niemals beobachtet werden. Auch vor dem Löthrohr läfst sich der Diamant verbrennen (2), aber auch hier findet niemals eine Schwärzung desselben statt. Beim Erhitzen des Carbonado (einer besondern Varietät des Diamants aus dem Seifengebirge von Bahia) spritzte derselbe, als er weifsglühend geworden war, feine staubartige Theile umher, und erhielt feine Auswüchse. Unter diesen fortgespritzten Körnchen waren drei von hyazinthrother Farbe, die bei erneuerter Erhitzung nicht

(1) Jahresber. f. 1871, 256. — (2) Diefs hat A. Petzholdt in einer Schrift, „Beiträge zur Naturgeschichte des Diamants" zuerst gezeigt nicht Morren, wie Schrötter (in der Jahresber. f. 1871, 256 citirten Abhandlung) sagt.

wie die übrigen verbrannten. Aus dem Feuer genommen waren die scharfen Kanten des Diamants abgerundet, die Farbe röthlich und lichter, die Poren gröfser und der braune Rand derselben verschwunden; die Oberfläche war matt, doch blitzten darin einzelne Punkte, wenn man sie bei Lampenlicht betrachtete. Der Carbonado ist vielleicht eine Pseudomorphose und seine nähere Untersuchung kann von grofser Wichtigkeit für die Entstehung des Diamants sein.

In Bezug auf das Verhalten des *Graphits* in der Hitze kommt G. Rose zu dem Resultat, dafs der blätterige Graphit viel schwerer verbrennlich sei als der Diamant, während der dichte Graphit schneller als dieser verbrennt. In der Zeit von 13 Minuten verbrannten :

vom blätterigen Graphit	27·45	Proc.
vom Diamant	97·76	„
vom dichten Graphit	100·00	„

Absorptionskraft der Kohle.

H. Vohl (1) bespricht die Absorptionskraft der Kohle und ihre Verwendbarkeit als Desinfections- resp. Desodorofications-Mittel, ohne etwas wesentlich Neues hinzuzufügen.

Salpetersäure gegen Kohle.

A. Scott (2) giebt an, dafs Er durch Einwirkung von Salpetersäure auf Holzkohle eine schwarze, in Wasser, Alkohol und Aether sehr lösliche Substanz erhalten habe. Sie enthält über 30 Proc. Kohlenstoff, 2 oder 3 Proc. Wasserstoff und aufserdem Stickstoff. Mit Alkalien verbindet sie sich und die Lösungen geben mit den meisten Metallen Niederschläge. Auch durch Salzsäure und Schwefelsäure wird die wässerige Lösung gefällt.

Chlorkohlenstoff gegen Phosphorsäureanhydrid.

G. Gustavson (3) hat die Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf Vierfach-Chlorkohlenstoff untersucht. Beim Erhitzen von 1 Molekül $P_2Θ_5$ mit 2 bis 3 Molekülen CCl_4 auf 200 bis 210° C. während 48 Stunden verschwindet

(1) Arch. Pharm. [2] 145, 193; im Ausz. Vierteljahrsschr. pr. Pharm. 21, 65. — (2) Chem. News 25, 77. — (3) Zeitschr. Chem. 1871, 615; im Ausz. Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 30.

das Phosphorsäureanhydrid und es bildet sich Phosgen, nach der Gleichung :



$$P_2\Theta_5 + 2\,CCl_4 = C\Theta Cl_2 + C\Theta_2 + 2\,P\Theta Cl_3.$$

Bei Verminderung der Chlorkohlenstoffmenge bildet sich immer weniger Phosgen, bis zuletzt nur Spuren davon erhalten werden. Die Umsetzung erfolgt dann nach der Gleichung :



$$2\,P_2\Theta_5 + 3\,CCl_4 = 4\,P\Theta Cl_3 + 3\,C\Theta_2.$$

Nach dem Abdestilliren des Phosphoroxychlorids hinterblieb eine dicke, durchsichtige Masse; ein Product der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Phosphorsäureanhydrid (1).

L. Cailletet (2) berichtet über einige Eigenschaften der nach Seiner Methode dargestellten flüssigen Kohlensäure. Dieselbe ist eine farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit, welche die Elektricität nicht leitet. Man kann innerhalb derselben Funken vermittelst eines starken Inductionsapparats überschlagen lassen; das Licht dieser Funken ist weifs und sehr hell, eine Zersetzung tritt nicht durch die Funken ein. Eine Bestimmung des Compressionscoëfficienten der flüssigen Säure lieferte keine constanten Zahlen, wahrscheinlich weil etwas nicht zu entfernendes permanentes Gas der Kohlensäure beigemischt war. Kochsalz, Natriumsulfat, Chlorcalcium sind in ihr unlöslich, kohlensaures Kali wurde in Dicarbonat verwandelt. Kalkspath oder Kreide wurden nicht verändert, ebenso waren Schwefel und Phosphor in der Säure unlöslich. Jod löst sich etwas, indem die Flüssigkeit eine blafsviolette Farbe annimmt, etwa wie man sie durch Auflösen von 5 mg Jod in 10 cbcm Schwefelkohlenstoff erhält. Wasser löst nur wenig der flüssigen Säure, der Ueberschufs der letzteren schwimmt über dem Wasser. Petroleum löst etwa 5 oder

Flüssige Kohlensäure.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1871, 252. — (2) Compt. rend. 75, 1271.

6 Volume; die ersten verdichteten Antheile lösen sich dabei unter Bildung von zahlreichen Streifen, wie sie beim Vermischen zweier Flüssigkeiten von verschiedenem spec. Gew. entstehen. Schwefelkohlenstoff mischt sich nur in geringer Menge mit der flüssigen Säure, dagegen Aether wie es scheint in allen Verhältnissen. Man beobachtet bei der Lösung starke Streifenbildung. Fette Oele lösen sich nur wenig, Talg bleicht an der Oberfläche, indem es die flüssigen Fette verliert. Stearin und Paraffin sind in der Säure unlöslich. Weder durch Natriumamalgam noch durch Natrium allein konnte eine Reduction zu Kohle beobachtet werden; es bildete sich nur einmal etwas doppeltkohlensaures Natron, wahrscheinlich dadurch, dafs die flüssige Säure eine Spur Feuchtigkeit enthielt.

Reduction der Kohlensäure.

Leitet man, nach Dubrunfaut (1), trockenes Wasserstoffgas über kohlensauren Kalk, welcher sich in einer bis zum Rothglühen erhitzten böhmischen Glasröhre befindet, so tritt eine theilweise Zersetzung der Kohlensäure in Kohle und Wasser ein. Dieselbe Reduction findet statt, wenn man ein Gemenge von Wasserstoff und Kohlensäure über rothglühenden Bimsstein leitet. Die Untersuchung des Röhreninhalts ergab: 1) dafs bei Anwendung eines Carbonats die Anfangswirkung in einer Deplacirung von Kohlensäure durch im Wasserstoff verborgenes Wasser (eau dissimulée) besteht; 2) dafs nur die gasförmige Kohlensäure und nur in demjenigen Theil der Röhre, welcher rothglühend ist, reducirt wird; 3) dafs die Reaction zuerst nach der Gleichung $CO_2 + H = CO + HO$ erfolgt und 4) dafs bei hinreichender Menge von Wasserstoff die Reduction weiter nach $CO + H = C + HO$ vorschreitet. Ein Theil des reducirten Kohlenstoffs wird seiner feinen Zertheilung halber mit der Kohlensäure nach dem Kaliapparat geführt, ein anderer Theil setzt sich an der Wand des

(1) Compt. rend. 74, 125.

Verbrennungsrohrs fest und färbt dasselbe gelb. Der Kalk bleibt weifs und frei von Kohle, woraus Dubrunfaut schliefst, dafs die Reaction nicht innerhalb des Carbonats selbst stattgefunden hat. Meistens waren 75 Proc. CO_2 reducirt, 25 Proc. fanden sich im Kaliapparat. Erhitzt man reinen und trockenen kohlensauren Kalk mit Kohle, so erfolgt keine Einwirkung; läfst man jedoch Wasserdampf hinzutreten, so erfolgt sofort Bildung von Kohlenoxyd und Wasser. Nach Dubrunfaut wird hierbei dem Wasser der Sauerstoff entzogen und der frei werdende Wasserstoff reducirt dann die Kohlensäure. Reduction der Kohlensäure.

Dubrunfaut kommt dann auf Seine frühere Behauptung (1), dafs vollkommen trockene Gase nicht existirten, zurück und meint, dafs die permanenten Gase nach ihrer durch die bekannten Mittel hervorgebrachten Austrocknung noch 5 g Wasser per Cubikmeter enthielten, welches sich jedoch, da es durch seine Tension nicht wahrnehmbar, in einem ganz eigenthümlichen, von der jetzigen Wissenschaft nicht definirbaren Zustande befinden müsse. (!)

Dumas (2) hebt das Unbegründete der letzteren Ansicht hervor. Zum Beweise, dafs Kohlenstoff in trockenem Sauerstoff verbrennt, stellte Er sich durch Schlämmen, Schmelzen mit Kali, lang fortgesetztes Glühen in Chlor u. s. w. reinen Graphit dar, verbrannte denselben in mit allen Vorsichtsmafsregeln getrocknetem Sauerstoff und bestimmte dann die Menge des verbrannten Graphits und die Menge der gebildeten Kohlensäure. Er kam so zu dem Resultate, dafs der Sauerstoff höchstens unwägbare Mengen von Feuchtigkeit enthalten haben könne.

Ebenso hat Dumas (3) nachgewiesen, dafs auch trockene Kohlensäure über völlig wasserstofffreie Holzkohle geleitet sich bei heller Rothgluth in Kohlenoxyd verwandelt. Ist

(1) Jahresber. f. 1871, 258. — (2) Compt. rend. **74**, 128 u. 137; Ann. chim. phys. [4] **26**, 94; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1871, 592. — (3) Compt. rend. **75**, 511; Dingl. pol. J. **206**, 130.

dabei die Kohle im Ueberschufs vorhanden, so verschwindet die Kohlensäure vollständig. Dabei stellte sich heraus, dafs die Holzkohle, selbst wenn sie noch so stark erhitzt wurde, stets Wasserstoff oder Wasser zurückhält, welche ihr nur durch eine längere Behandlung mit Chlorgas bei Rothglühhitze entzogen werden können. Eine nicht mit Chlor behandelte Holzkohle liefert, wenn sie zur Umwandlung von Kohlensäure in Kohlenoxyd verwendet wird, stets ein Gas, welches Spuren von Wasserstoff enthält. Ein langsamer Strom trockener Kohlensäure wird durch hellrothglühendes Eisen theilweise in Kohlenoxyd umgewandelt, wobei jedoch ein beträchtlicher Antheil Kohlensäure unverändert zurückbleibt oder regenerirt wird.

Kohlensäurebildung.

P. J. van Kerckhoff (1) hat die Einwirkung von *platinirtem Asbest*, von *Bimssteinstücken* und von *Pfeifenthon* auf ein Gemisch von *Kohlenoxyd* und *Sauerstoff* und von *Leuchtgas* und *Sauerstoff* untersucht. Die Substanzen waren in einer U-förmigen Röhre enthalten, durch welche das kohlensäurefreie Gasgemisch hindurchging und dann eine Waschflasche mit Kalkwasser passirte. Bei gewöhnlicher Temperatur (5 bis 15°) trat nur durch den platinirten Asbest langsame Verbrennung, also auch Kohlensäurebildung ein, und zwar bei Kohlenoxyd schneller als bei Leuchtgas. Bei kurzem Durchleiten des Gasgemisches über Bimssteinstücke oder Pfeifenthon war auch bei 50 bis 60° und selbst bei 80 bis 90° keine Kohlensäureentwicklung zu bemerken, während bei längerer Einwirkung eine solche eintrat. Auf Kohlenoxyd wirkte hierbei Bimsstein bei einer niedrigeren Temperatur als Pfeifenthon, während bei Gegenwart des letzteren das Leuchtgas früher oxydirt wurde. Die gebildete Kohlensäure wird in den Poren festgehalten und zwar von Pfeifenthon fester als von Bimsstein.

Cyankohlensäureäther.

A. Weddige (2) hat den Cyankohlensäureäther, we

(1) Arch. néerland. 7, 280; Chem. News 26, 219. — (2) J. p
Chem. [2] 6, 117.

chen früher Wilm und Wischin (1) vergeblich aus Chlorkohlensäureäther und Cyankalium darzustellen suchten, durch Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf Oxamethan erhalten. Zur Darstellung erhitzt man am besten ein Gemenge von 3 Th. Phosphorsäureanhydrid und 2 Th. Oxamethan aus kleinen Retorten und fängt das übergehende Product in einer mit Eis gekühlten Vorlage auf. Das Destillat wird zur Entfernung des unzersetzt übergegangenen Oxamethans mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und fractionirt destillirt. Der zwischen 115 und 116° übergehende Cyankohlensäureäther $\begin{matrix} CN \\ | \\ CO \, . \, OC_2H_5 \end{matrix}$ ist eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit, von ätherischem aber zugleich stechendem Geruch. In Wasser ist er fast unlöslich, bleibt er aber längere Zeit damit in Berührung, so zersetzt er sich nach der Gleichung:

Cyankohlensäureäther.



$$CN \, . \, CO \, . \, OC_2H_5 + H_2O = CNH + CO_2 + C_2H_5OH.$$

Mit alkoholischem Ammoniak scheint sich das Amid der Cyankohlensäure zu bilden.

Berthelot (2) theilt einige von Ihm beobachtete Eigenschaften des Kohlenoxysulfids mit. Kalilauge absorbirt das Kohlenoxysulfid mit gröfserer Geschwindigkeit als mit Luft vermischter Schwefelkohlenstoffdampf. Die Wirkung von flüssigem Brom oder concentrirter Schwefelsäure auf Oxysulfid ist ungefähr die nämliche, wie auf Schwefelkohlenstoff. Alkoholische Kalilösung und absoluter Alkohol absorbiren es in grofser Menge. Gasförmiges Ammoniak oder wässeriges Ammoniak absorbiren es ebenfalls sehr schnell, viel schneller als Schwefelkohlenstoffdampf und zwar vereinigen sich 2 Vol. Ammoniakgas mit 1 Vol. Kohlenoxysulfid:

Kohlenoxysulfid.

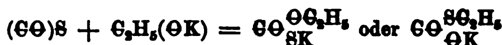


$$C_2O_2S_2 + 2\,NH_3 = C_2H_3NS_2O_2, NH_3.$$

(1) Jahresber. f. 1868, 498. — (2) Ann. chim. phys. [4] 26, 470.

Kohlenoxysulfid.

F. Salomon (1) hat einige Versuche angestellt, um zu prüfen, ob die von Kolbe (2) ausgesprochene Vermuthung von der Existenz *zweier isomerer Kohlenoxysulfide* durch die Erfahrung unterstützt werde. Wenn die beiden von Kolbe für möglich gehaltenen Kohlenoxysulfide existirten, so war es wahrscheinlich, dafs diese sich mit Alkoholkalium folgendermafsen umsetzten :



$$(CO)S + C_2H_5(OK) = CO{}^{OC_2H_5}_{SK} \text{ oder } CO{}^{SC_2H_5}_{OK}$$



$$(CS)O + C_2H_5(OK) = CS{}^{OC_2H_5}_{OK}$$

Wenn also das aus Schwefelcyankalium mit Schwefelsäure dargestellte Kohlenoxysulfid die Zusammensetzung (CO)S hatte, so mufste das von Bender (3) durch Einleiten dieses Gases in alkoholische Kalilösung erhaltene Salz verschieden sein von der von Debus (4) aus Xanthogensäureäther durch Zersetzung mit alkoholischer Kalilösung erhaltenen Verbindung. Es stellte sich aber heraus, dafs beide Salze vollkommen identisch waren. Als die Lösungen der beiden Salze von gleicher Concentration mit denselben Agentien versetzt wurden, konnte nicht der geringste Unterschied zwischen den beiderseitigen Niederschlägen beobachtet werden. Beide Verbindungen zerfielen mit verdünnter Salzsäure sofort in Kohlenoxysulfid, Alkohol und Chlorkalium :



$$CS{}^{OC_2H_5}_{OK} + HCl = CSO + C_2H_5OH + KCl.$$

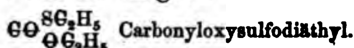
Wäre das Bender'sche Salz nach der Formel $CO{}^{SC_2H_5}_{OK}$ zusammengesetzt, so hätte man erwarten sollen, dafs es mit Salzsäure in Kohlensäure, Mercaptan und Chlorkalium zerfiele. Leitet man Kohlenoxysulfid, welches durch Ueberleiten von Kohlenoxyd über erhitzten Schwefel er-

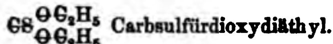
(1) J. pr. Chem. [2] 5, 476. — (2) Jahresber. f. 1871, 264. — (3) Jahresber. f. 1868, 573. — (4) Jahresber. f. 1850, 462.

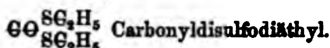
halten ist, in alkoholische Kalilösung, so entsteht ebenfalls ein mit dem Bender'schen identisches Salz. Es scheint hiernach unwahrscheinlich, dafs zwei isomere Kohlenoxysulfide existiren.

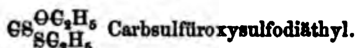
Schwefelkohlenstoffsäure-Aether.

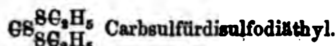
F. Salomon (1) hat eine Untersuchung über Schwefelkohlenstoffsäureäther mitgetheilt. Es sind der Theorie nach folgende Aether möglich :


Carbonyloxysulfodiäthyl.


Carbsulfürdioxydiäthyl.


Carbonyldisulfodiäthyl.


Carbsulfüroxysulfodiäthyl.

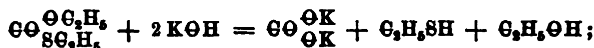

Carbsulfürdisulfodiäthyl.

Die erstere Verbindung wird leicht durch Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Natriummercaptid erhalten. In einen mit Kältemischung umgebenen und mit einem Aufsatz eines 3 bis 4 Fufs langen Glasrohres versehenen Kolben bringt man ein Gemisch von Mercaptan mit etwa dem doppelten Volumen Aether, setzt die entsprechende Quantität Natrium hinzu und läfst dann den Chlorkohlensäureäther, nachdem man mit dem umgekehrten Kühler verbunden, hinzufliefsen. Nach beendeter Reaction verdünnt man die Masse mit etwa dem doppelten Volum Wasser, hebt die sich ausscheidende ätherische Schicht ab und unterwirft dieselbe der fractionirten Destillation. Der gesuchte Aether geht dann zwischen 150 und 156° über. Er bildet eine das Licht stark brechende farblose Flüssigkeit von eigenthümlichem, an faules Obst erinnerndem Geruch und aromatischem Geschmack. An der Luft erhitzt verbrennt der Aether mit wenig leuchtender Flamme unter starker Entwicklung von schwefliger Säure. In Wasser ist er unlöslich, löslich in

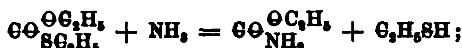
(1) J. pr. Chem. [2] 6, 433.

Schwefelkohlenstoffsäureäther.

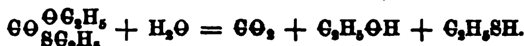
Alkohol und gewöhnlichem Aether. Spec. Gew. bei 18° = 1·0285, Siedepunkt 156°. Die Einwirkung von weingeistigem Kali, von weingeistigem Ammoniak und von Wasser bei 160° wird durch folgende Gleichungen ausgedrückt :



$$\mathrm{CO}^{\mathrm{OC_2H_5}}_{\mathrm{SC_2H_5}} + 2\,\mathrm{KOH} = \mathrm{CO}^{\mathrm{OK}}_{\mathrm{OK}} + \mathrm{C_2H_5SH} + \mathrm{C_2H_5OH};$$



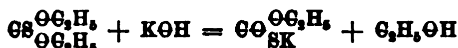
$$\mathrm{CO}^{\mathrm{OC_2H_5}}_{\mathrm{SC_2H_5}} + \mathrm{NH_3} = \mathrm{CO}^{\mathrm{OC_2H_5}}_{\mathrm{NH_2}} + \mathrm{C_2H_5SH};$$



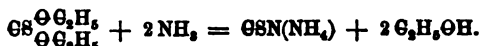
$$\mathrm{CO}^{\mathrm{OC_2H_5}}_{\mathrm{SC_2H_5}} + \mathrm{H_2O} = \mathrm{CO_2} + \mathrm{C_2H_5OH} + \mathrm{C_2H_5SH}.$$

Das Carbonyloxysulfodiäthyl entstand auch ferner immer bei Einwirkung von Bromäthyl auf das Debus-Bender'sche (1) Salz und nicht, wie zu erwarten war, der Aether $\mathrm{CS}^{\mathrm{OC_2H_5}}_{\mathrm{OC_2H_5}}$. Man mufs daher annehmen, dafs diefs Salz nicht die Constitution $\mathrm{CS}^{\mathrm{OC_2H_5}}_{\mathrm{OK}}$, sondern $\mathrm{CO}^{\mathrm{OC_2H_5}}_{\mathrm{SK}}$ besitzt.

Das schon früher von Debus (2) dargestellte Carbsulfürdioxydiäthyl $\mathrm{CS}^{\mathrm{OC_2H_5}}_{\mathrm{OC_2H_5}}$, dessen Eigenschaften mit den Angaben von Debus übereinstimmten, zeigte folgendes Verhalten :



$$\mathrm{CS}^{\mathrm{OC_2H_5}}_{\mathrm{OC_2H_5}} + \mathrm{KOH} = \mathrm{CO}^{\mathrm{OC_2H_5}}_{\mathrm{SK}} + \mathrm{C_2H_5OH}$$



$$\mathrm{CS}^{\mathrm{OC_2H_5}}_{\mathrm{OC_2H_5}} + 2\,\mathrm{NH_3} = \mathrm{CSN(NH_4)} + 2\,\mathrm{C_2H_5OH}.$$

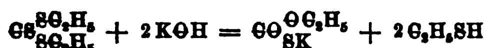
Es läfst sich dieser Aether übrigens nur schwierig rein erhalten.

Das *Carbonyldisulfodiäthyl* wurde nach der Methode von Schmitt und Glutz (3) und durch Einwirkung von Phosgen auf Natriummercaptid dargestellt. Auf die letztere Weise erhält man die theoretisch berechnete Menge. Die Eigenschaften der Verbindung waren den Angaben der genannten Chemiker entsprechend. Bei der Darstellung

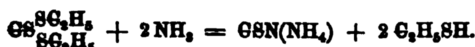
(1) Vgl. diesen Bericht S. 222. — (2) Jahresber. f. 1850, 462. — (3) Jahresber. f. 1868, 574.

des *Carbsulfüroxysulfodiäthyls* $CS{}^{OC_2H_5}_{SC_2H_5}$ nach der Methode von Debus durch achttägige Einwirkung von Chloräthyl auf xanthogensaures Kali wurde es als zweckmäfsiger gefunden, Bromäthyl statt Chloräthyl anzuwenden, da dann die Reaction innerhalb einer Viertelstunde verläuft. Auch bei der Darstellung des *Carbsulfürdisulfodiäthyls* $CS{}^{SC_2H_5}_{SC_2H_5}$ aus trisulfoscarbons. Kali ist die Anwendung von Bromäthyl sehr zweckmäfsig. Die Einwirkung erfordert nicht, wie Husemann (1) angiebt, bei gewöhnlicher Temperatur einen Zeitraum von 4 bis 6 Tagen, sondern ist schon nach etwa 20 Minuten beendet. Die Einwirkung von Kalihydrat und von Ammoniak wird durch folgende Gleichungen ausgedrückt :

Schwefelkohlenstoffsäureäther.



$$CS{}^{SC_2H_5}_{SC_2H_5} + 2KOH = CO{}^{OC_2H_5}_{SK} + 2C_2H_5SH$$



$$CS{}^{SC_2H_5}_{SC_2H_5} + 2NH_3 = CSN(NH_4) + 2C_2H_5SH.$$

Salomon sucht in Bezug auf die Siedepunkte und spec. Gew. dieser Aether einige Regelmäfsigkeiten nachzuweisen :

	Siedepunkte	Diff.	Diff.	Spec. Gew.
$CO{}^{OC_2H_5}_{OC_2H_5}$	= 125°	31°		= 0·975
$CO{}^{OC_2H_5}_{SC_2H_5}$	= 156°	5°	40°	= 1·0285
$CS{}^{OC_2H_5}_{OC_2H_5}$	= 161°		39°	= 1·0325 ?
$CO{}^{SC_2H_5}_{SC_2H_5}$	= 196°	4°		= 1·085
$CS{}^{OC_2H_5}_{SC_2H_5}$	= 200°	40°		= 1·085
$CS{}^{SC_2H_5}_{SC_2H_5}$	= 240°			= 1·152

Er zieht aus dieser Zusammenstellung die Schlüsse : 1) dafs der jedesmalige Eintritt von einem Atom Schwefel

(1) Ann. Chem. Pharm. 128, 67.

bei den dasselbe Radical enthaltenden Aethern eine Siedepunktserhöhung von 40° bewirkt, mit Ausnahme bei dem Eintritt des ersten Atoms Schwefel, in welchem Fall die Siedepunkterhöhung nur 31° beträgt, 2) dafs der Eintritt des Schwefels in das Radical eine Erhöhung des Siedepunkts um 4 bis 5° bewirkt, 3) dafs die isomeren Aether gleiches spec. Gew. zu besitzen scheinen.

Silicium. Chlorsilicium gegen Thonerde, Zirkonerde und Titanerde. Nach L. Troost und P. Hautefeuille (1) bildet sich bei Einwirkung von dampfförmigem Chlorsilicium auf glühende Thonerde Chloraluminium, auf glühende Zirkonerde Chlorzirkonium und Zirkonsilicat. Titansäure wird nicht angegriffen, eben so wenig Porcellan, selbst bei einer Temperatur, bei welcher dasselbe zu erweichen beginnt.

Siliciumoxychloride. L. Troost und P. Hautefeuille (2) beschreiben die Veränderung, welche die früher von Ihnen beschriebenen Siliciumoxychloride (3) durch die Wärme erleiden. Alle diese Oxychloride verhalten sich fast gleich, Troost und Hautefeuille besprechen daher nur die Veränderung von dem am reichlichsten erhaltenen Oxychloride $Si_4O_4Cl_8$. Als die Dämpfe dieser Verbindung durch ein mit Porcellanstückchen gefülltes heifses Rohr geleitet wurden, hatte die dann verdichtete Flüssigkeit zwar dasselbe Gewicht als die ursprünglich vorhandene, bei der fractionirten Destillation zeigte sich aber, dafs sie aus Siliciumchlorid, dem ursprünglichen Körper und einem Gemenge der Oxychloride $Si_4O_5Cl_6$, $Si_8O_8Cl_8$, $Si_{16}O_{26}Cl_{12}$ u. s. w. bestand. Die folgenden Zahlen geben das Mittel aus einer Reihe von Versuchen, welche bei dunkler Rothgluth ausgeführt wurden :

Regenerirtes Siliciumchlorid	18·2 g
Unzersetztes Oxychlorid	8·0 g
$Si_4O_5Cl_6$	4·4 g

(1) Compt. rend. 75, 1819. — (2) Compt. rend. 74, 111; J. pr. Chem. [2] 5, 109; Zeitschr. Chem. 1871, 607. — (3) Jahresber. f. 1871, 278.

$Si_8O_8Cl_8$	7·0 g
$Si_{16}O_{20}Cl_{12}$	0·8 g
$Si_{4n}O_{6n}Cl_{2n}$	1·0 g
Verlust bei der fractionirten Destillation	1·1 g
Angewandtes Oxychlorid	38·5 g

Die relativen Mengen dieser Producte ändern sich je nach der angewandten Temperatur und nach der Geschwindigkeit, mit welcher die Dämpfe den erhitzten Raum durchstreichen.

O. Mascke (1) hat eine Untersuchung über Abscheidung krystallisirter Kieselsäure aus wässerigen Lösungen mitgetheilt. Krystallisirte Kieselsäure. Seine Resultate lassen sich dahin zusammenfassen: 1) Bei Ueberhitzung von Natronsilicatlösung (in zugeschmolzenen Glasröhren) wird die umgebende Glasmasse Schicht für Schicht angegriffen; es löst sich vorzugsweise Kieselsäure, indem ein kieselsäurereicheres Natron gebildet wird. Diese Verbindung verwandelt sich beim Erkalten wieder in ein kieselsäureärmeres Natron, unter Abscheidung freier Kieselsäure in Form von Knöllchen. Die Glasmasse aber geht durch ihren Verlust an Kieselsäure Schicht für Schicht in ein Silicat über, das durch Aufnahme von Wasser schliesslich eine geschichtete zeolithische Substanz darstellt. 2) Bei circa 180° und darüber scheidet sich freie Kieselsäure aus wässerigen alkalischen Lösungen als Quarz aus (2); unterhalb 180° zuerst als Tridymit, dann als krystallisirtes und endlich als amorphes Kieselsäurehydrat in hintereinander folgenden, noch zu bestimmenden Temperaturgrenzen. Bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur und bei gleichzeitig vorhandenem gewöhnlichem Druck bildet sich dagegen unter keinen Umständen Quarz. In Bezug auf die Einzelnheiten verweisen wir auf die Abhandlung.

(1) Pogg. Ann. **145**, 549; **146**, 90. — (2) Vgl. Senarmont, Jahresber. f. 1851, 342.

C. Rammelsberg (1) giebt an, dafs Kieselsäure, wie sie bei Analysen von Silicaten erhalten wird, nach längerem Glühen in einer concentrirten Lösung von kohlens. Kali oder Natron unlöslich ist. Da eine solche geglühte Säure das Volumgewicht von 2·3 besitzt, so ist sie offenbar in den krystallisirten Zustand des Tridymits übergegangen und es folgt, dafs die Umwandlung nicht nothwendig die hohe Temperatur des Porcellanofens erfordert.

Kieselsäurehydrate.

Der Wassergehalt der aus Alkalisilicaten (oder Wollastonit) abgeschiedenen Kieselsäure ist nach dem Trocknen über Schwefelsäure 4·5 bis 7, nach dem Trocknen bei 100 bis 140° 4 bis 5·7 Proc. Man hat es also mit Hydraten n SiO_2 + aq zu thun, bei welchen n zwischen 4 und 8 liegt. *Lufttrockene* Kieselsäure hat gar keinen bestimmten Wassergehalt. In staubig trockenem Pulver findet man von 36 bis 13 Proc. Wasser; jene würden SiO_2 + 2 aq, diese 2 SiO_2 + aq entsprechen. Zwischen ihnen treten Wassergehalte = 23 und 15 Proc. am häufigsten auf, wie eine vorliegende Reihe von Bestimmungen ersehen läfst, also Hydrate = SiO_2 + aq und 3 SiO_2 + 2 aq.

J. Gottlieb (2) hat Untersuchungen über Kieselsäurehydrate ausgeführt. Da es, wie vorläufige Versuche ergaben, sehr schwer, vielleicht selbst gar nicht möglich ist, aus Silicaten abgeschiedene Kieselsäure von den letzten Spuren der ursprünglich damit verbunden gewesenen Basen zu befreien, so mufste Gottlieb sich darauf beschränken, aus Fluorsilicium mit Wasser abgeschiedene Säure zu untersuchen. Nachdem dieselbe sehr vollständig gewaschen war, wurde sie zu kleinen, runden und ziemlich flachen Kuchen geformt und dann in einer geeigneten Vorrichtung mit anfangs leichten, später stärkeren Hammerschlägen zu einer ziemlich fest zusammenhängenden Masse geprefst,

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 1006. — (2) J. pr. Chem. [2] 6, 185; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 66, 202.

welche bei mäſsiger Wärme getrocknet durch Abblasen von allen locker anhaftenden Theilen befreit wurde. Nur so ist es möglich, die Kieselsäure schnell und ohne Verlust aus einem Gefäſse in das andere zu bringen, was deshalb nöthig, weil wie bekannt die Kieselsäure äuſserst begierig Wasser anzieht. Diese Neigung Wasser aufzunehmen ist so groſs, daſs selbst nur lufttrockenes, fein vertheiltes Hydrat beim Befeuchten mit Wasser Wärme entwickelt. — Ueber Schwefelsäure 117 bis 172 Tage lang getrocknet enthielt die Säure 6·13 Proc. Wasser. Um die Säure bei 100° zu trocknen, konnten die gewöhnlichen Vorrichtungen nicht angewandt werden, da diese unzureichend sind, die Säure vor Gewichtszunahme in Folge neuerlicher Aufnahme von Wasser bei Veränderungen des Feuchtigkeitszustandes der Luft zu bewahren. Es muſste deshalb ein Apparat construirt werden, welcher es gestattete, die Substanzen in einem Strom durch $S\Theta_4H_2$ getrockneter Luft zu trocknen. Aus einer Reihe von Bestimmungen ergab sich so ein Wassergehalt von 4·47 Proc. Von diesen Zahlen weichen kaum jene ab, welche mit Kieselsäure erhalten wurden, die bei 130 bis 140 (auf gewöhnliche Weise) getrocknet war. Dagegen war schon eine merkliche Verminderung des Wassergehaltes wahrzunehmen, wenn die Kieselsäure bei 180 und bei 200° getrocknet wurde. Sie enthielt dann 4·18 Proc. Zum Schluſs giebt Gottlieb noch eine Uebersicht über die früheren in Bezug auf diesen Gegenstand veröffentlichten Arbeiten. Kieselsäurehydrate.

A. Souchay (1) hat sich durch die Angabe von R. Pribram (2), daſs Kieselsäure in jedem Zustande in mehr oder minder bedeutendem Grade in wässerigem Ammoniak löslich sei, veranlaſst gefunden, die Versuche dieses Chemikers zu wiederholen. Souchay bestätigt die Angaben Pribram's im Wesentlichen. Kieselsäuregallert, in sehr Löslichkeit der Kieselsäure.

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1872, 182. — (2) Jahresber. f. 1866, 193.

lockerem Zustande durch Versetzen verdünnter Wasserglaslösung mit Salzsäure bis zur sauren Reaction und ganz vollständiges Auswaschen erhalten, löst sich anfangs sehr leicht in wässerigem Ammoniak (von 0·96 spec. Gew. und 9·75 Proc. NH_3), beim Eintragen von immer mehr der Säure trübt sich die Flüssigkeit und bildet zuletzt ein Mittelglied zwischen Lösung und Suspension. Nach dem Filtriren fanden sich bei einem Versuch auf 1 g Kieselsäure 86·5 Theile, bei einem zweiten 156 Th. wässeriges Ammoniak. Pribram fand 140 Theile. Obige Kieselsäure bei 100° bis zum constanten Gewicht getrocknet erforderte 271 und 252, im Mittel 261·5 Th. wässeriges Ammoniak auf 1 Th. Säure zur Lösung. 1 Th. geglühte Kieselsäure löste sich in 280 Th., 1 Th. Kieselsäure in Form von Bergkrystall in 12097 Th., wässerigem Ammoniak.

Kieselsäure gegen kohlens. Natron.

Maillard (1) giebt an, dafs beim Erhitzen von Kieselsäure mit kohlensaurem Natron im Platintiegel die Menge der entwickelten Kohlensäure einer bestimmten Grenze zustrebt, welche nicht überschritten werden kann und mit der Höhe der Temperatur stetig wächst. Bezeichnet y den Verlust an Kohlensäure und x die Zeit, so gilt die Gleichung :

$$y = \frac{a x}{b + x}.$$

Es bildet sich nach Maillard zuerst ein saures Silicat, welches dann in neutrales Silicat und Kieselsäure zerfällt, diese wirkt dann wiederum ein und diefs wiederholt sich so lange, bis Gleichgewicht in den wechselseitigen Einwirkungen von Kieselsäure, saurem und neutralem Silicat eingetreten ist. Die Kohlensäureentwicklung ist lebhafter, wenn man einen trockenen Luftstrom in den Tiegel leitet, allein die Umsetzung ist auch dann niemals vollständig. — Analog verhält sich Titansäure gegen kohlensaures Natron und nach Hiortdahl (2) auch Zirkonerde.

(1) Compt. rend. 75, 472. — (2) Jahresber. f. 1865, 184.

R. Böttger (1) hat gefunden, dafs Palladium für sich schon, ohne mit Wasserstoff auf elektrolytischem Wege beladen zu sein, die Eigenschaft besitzt, in gewisse Salzsolutionen auf gewisse Zeit eingelegt diese theilweise zu reduciren, insbesondere Ferridcyankalium in Ferrocyankalium, Eisenchlorid in Eisenchlorür und schwefelsaures Eisenoxyd in schwefelsaures Eisenoxydul zu verwandeln. Ebenso wie Palladium verhalten sich auch Thallium, Magnesium und Arsen, während folgende Metalle indifferent waren: Platin, Zink, Cadmium, Aluminium, Kupfer, Indium, Blei, Kobalt, Silber, Quecksilber, Zinn, Wismuth, Antimon, Gold, Tellur, Mangan, Eisen. Beim Einlegen eines reinen Eisenblechs in Ferridcyankaliumlösung sieht man zwar sehr bald sich Eisencyanürcyanid (Berlinerblau) abscheiden, indefs giebt die davon abfiltrirte Flüssigkeit bei Zusatz eines Eisenoxydsalzes keine Spur von Ferrocyankalium zu erkennen.

Metalle. Allgemeines. Reduction durch Metalle.

E. Priwoznik (2) hat die Einwirkung von gelbem Schwefelammonium auf Metalle studirt. Auf galvanoplastischem Wege dargestelltes und daher sehr reines Kupfer färbte sich mit gelbem Schwefelammonium, dem noch eine beträchtliche Menge Schwefel zugesetzt war, sofort dunkel und schon nach kurzer Zeit bildete sich an der ganzen Oberfläche eine Kruste, welche an der dem Metalle zugekehrten innern Seite mehr oder weniger braunschwarz, an der äufseren jedoch blauschwarz war; sie trennte sich bald vom Kupfer, um einer neuen Platz zu machen. Diese Substanz ist *Einfach-Schwefelkupfer*. Läfst man die Einwirkung des Schwefelammoniums auf Kupfer längere Zeit dauern, so verschwindet nach einigen Tagen die blaue Farbe des Kupfersulfurets und geht in Schwarz über. Es hat sich dann *Halbschwefelkupfer* gebildet. Die überstehende

Bildung von Schwefelmetallen.

(1) Dingl. pol. J. **200**, 155. — (2) Ann. Chem. Pharm. **164**, 46; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **65**, 87; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1871, 661.

Bildung von Schwefelmetallen.

wasserhelle Flüssigkeit ist dann eine Lösung von Einfach-Schwefelammonium. Als dieses bei Abschlufs der Luft weiter mit Kupfer in Berührung gelassen wurde, trat in der ersten Zeit keine Veränderung ein; erst nach Monaten wurde das Kupfer grauschwarz. Läfst man jedoch mitunter Luft zu dem Schwefelammonium treten, so wird es gelb, nach einigen Tagen verschwindet die Färbung wieder und so fort, bis die Flüssigkeit in ätzendes Ammon umgewandelt ist. — Auch die gelben Lösungen von Schwefelkalium und Schwefelnatrium geben an Kupfer den Ueberschufs des Schwefels ab und werden wasserhell. Es ist also damit eine Methode gegeben, um leicht Monosulfurete darzustellen, nur löst sich in gewissen Fällen leicht etwas Kupfer auf. Auch auf unterschwefligsaures Natron wirkt Kupfer, besonders in fein vertheiltem Zustande, bei Siedehitze ein. Die Reaction erfolgt vielleicht nach der Gleichung:



$$Na_2S_2O_3 + Cu_2 = Cu_2S + Na_2SO_3.$$

Alkalische Sulfurete färben bekanntlich *Silber* schwarz. Chemisch reines Silber färbt sich in gelbem Schwefelammonium bei gewöhnlicher Temperatur bleigrau. Diese Färbung haftet so fest, dafs sie durch heftiges Reiben mit einem Tuch nicht entfernt werden kann, sondern nur einen matten Glanz annimmt. Bei längerem Liegen wird diese Schicht allmälig dicker und bildet nach etwa sechs Wochen eine Kruste von krystallinischer Beschaffenheit, welche beim Biegen leicht abspringt. Diese Kruste besteht aus Schwefelsilber Ag_2S. *Zinn* verbindet sich unter den in Rede stehenden Verhältnissen auch mit Schwefel, ohne jedoch eine Incrustation zu bilden, was in der Löslichkeit der Schwefelverbindungen desselben in den Sulfureten der Alkalien begründet ist. *Nickel* verhält sich dem Zinn ähnlich. Gewöhnliches Würfelnickel gab gelbem Schwefelammonium eine dunkle Färbung, welche durch Braun in ein tiefes Schwarz überging. Dieses Verhalten kann als Merkmal dienen, um Nickel von Kobalt zu unterscheiden. Ein

Eisendraht von der Dicke eines Millimeters überzog sich in Mehrfach-Schwefelammonium nur allmälig mit einem äufserst dünnen und leicht abreibbaren sammtschwarzen Anfluge.

Zersetzung löslicher Schwefelmetalle.

J. Thomsen (1) stimmt in Bezug auf die von Kolbe (2) besprochene Zersetzung der löslichen Schwefelmetalle durch Wasser in der Beziehung mit Kolbe's Ansicht überein, dafs diese Zersetzung desto vollständiger sei, je gröfser die zugesetzte Wassermenge. Um die partielle Zersetzung aber nachzuweisen müsse sicherlich ein anderer Weg eingeschlagen werden als der von Kolbe betretene: Einwirkung von Schwefelnatrium und Wasser auf ätherschwefelsaures Kali, denn in diesem Falle reagirten gleichzeitig Schwefelnatrium, Natriumsulfhydrat und Natron und es sei wohl unmöglich, über die gleichzeitige Wirkung dieser drei Körper auf ätherschwefelsaures Natron einen zuverlässigen Schlufs aus der Ausbeute an Schwefeläthyl zu ziehen.

Löslichkeit von Oxyden in Alkalien.

Prudhomme (3) bemerkt, dafs sich einige Oxyde in Alkalien leichter dann lösen, wenn noch ein anderes leicht lösliches Oxyd vorhanden ist. So löse sich Chromoxydhydrat in Ammoniak leichter bei Gegenwart von Kupferoxydhydrat. Umgekehrt löse sich letzteres in Kalilauge bei Gegenwart eines Chromsalzes. Beim Erhitzen dieser Lösung scheidet sich noch unter 100° Kupferoxydul aus und es ist chromsaures Kali in Lösung.

Kalium.

A. E. Dolbear (4) theilt mit, dafs Schwefelkalium beim Glühen mit Eisenspähnen metallisches Kalium giebt:



$$K_2S + Fe = FeS + K_2.$$

Kali aus Salpeter.

E. Pollacci (5) hält es für zweckmäfsiger zur Darstellung von Kali aus Salpeter, statt Kupfer Eisen (!) anzuwenden.

(1) J. pr. Chem. [2] 5, 247. — (2) Jahresber. f. 1871, 209. — (3) Bull. soc. chim. [2] 17, 253. — (4) Am. Chemist 1872, 3, 297; Chem. News 26, 33. — (5) Gazz. chim. ital. 1872, 379; im Ausz. Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 1054.

Bromkalium. Falières (1) hat eine Monographie über die Darstellung von reinem Bromkalium und die Mittel fremde Substanzen in dem käuflichen zu entdecken, veröffentlicht. Die Entfernung des Jods aus dem Bromkalium und anderen Bromüren gelingt am Besten durch Kochen mit überschüssigem Bromwasser, wodurch das Jod ausgetrieben und verflüchtigt wird. Statt der stets unreinen Kalilauge schlägt Falières vor, gereinigtes Dicarbonat zur Bereitung des Bromkaliums zu benutzen. Um Brom zu reinigen ist es nur nöthig, dasselbe mit Bromkalium zu behandeln. Alles im Brom enthaltene Chlor verbindet sich mit Kalium unter Austreibung der äquivalenten Menge Brom.

D. Chase (2) macht darauf aufmerksam, dafs das meiste Bromkalium und Jodkalium, welches in den Vereinigten Staaten in den Handel kommt, *alkalische Reaction* zeigt. Es hat diefs den Nachtheil, dafs in Arzneien, welche Alkaloïdsalze, wie z. B. Morphiumsalze enthalten, Niederschläge entstehen.

Jodkalium. B. Bishop (3) schliefst aus einer Reihe von Analysen, dafs das käufliche Jodkalium fast vollständig rein ist.

Rubidium. Vorkommen in Rübenasche. Nach E. Pfeiffer (4) enthält 1 kg der Rübenasche Nordfrankreichs im Mittel 1·75 g Rubidiumchlorid. Das Verhältnifs zu dem gleichzeitig vorkommenden Chlorkalium und -natrium ist 1 Gewichtstheil Chlorrubidium zu 126 Gewichtstheilen Chlornatrium und 331 Gewichtstheilen Chlorkalium. Aufser dem Rubidium will L. Grandeau auch Spuren von Cäsium aufgefunden haben. Während also die Rübe kein Lithion aufzunehmen scheint, hatte Tabak, in derselben Gegend gebaut, Kali, Rubidium und Lithium, hingegen nur Spuren von Natrium aufgenommen. Rübsen ebenfalls in dieser Gegend gebaut, hatte nur Kali und

(1) Journ. Pharm. [4] **14**, 247; Pharm. J. Trans. [3] **2**, 541. — (2) Pharm. J. Trans. [3] **2**, 1027. — (3) Pharm. J. Trans. [3] **2**, 81; vgl. daselbst [3] **2**, 585. — (4) Arch. Pharm. [2] **150**, 97.

Natron, hingegen weder Rubidium noch Lithium aufgenommen.

Darstellung von Rubidium und Cäsium aus Lepidolith.

Lecoq de Boisbaudran (1) giebt folgendes Verfahren zur Darstellung von Cäsium- und Rubidiumsalzen aus Lepidolith an. Das gepulverte Mineral wird in einem mit Blei ausgefütterten gufseisernen Gefäfse mit Fluorkalium und Schwefelsäure gemengt, zuletzt etwas erwärmt, dann ausgelaugt und die Flüssigkeit mit Chlor oder Brom behandelt, um etwa vorhandene niedere Oxyde in höhere zu verwandeln. Darauf fügt man überschüssige Kreide zu, um die Sesquioxyde niederzuschlagen und setzt der filtrirten Flüssigkeit ein wenig Schwefelnatrium oder kohlensaures Natron zu, wodurch der Rest des Kalks und der Metalle niedergeschlagen wird. Nach abermaliger Filtration hat man eine Lösung, welche nur die Alkalien enthält. Um Rubidiumsalze darzustellen, die frei von Cäsium sind, ist die Methode von Bunsen sehr gut, nur mufs man, anstatt das zweifach-weinsaure Salz zu waschen und auf einem Trichter zu trocknen, dasselbe besser in der genau nöthigen Menge siedenden Wassers lösen und die Lösung unter Umrühren erkalten lassen. Durch zweimaliges Wiederholen dieser Operation erhält man völlig cäsiumfreies Rubidiumsalz. Die Mutterlaugen werden vereinigt und zur Darstellung von Cäsiumsalz verwendet.

Lithium.

Muretow (2) beschreibt ein Lithiumhydrat $Li(\Theta H) + H_2\Theta$, welches Er durch Verdunsten einer wässerigen Lösung im Vacuum erhalten; dasselbe ist wenig hygroskopisch.

Natrium. Natriummetasilicat.

Th. Petersen (3) beschreibt ein fünffach gewässertes Natriummetasilicat $Na_2\Theta Si\Theta_2 + 5 H_2\Theta$. Als ein (in der chemischen Fabrik Griesheim) aus dem Verschmelzen der Rohätznatronlauge abgeschiedener rother eisenoxydreicher

(1) Bull. soc. chim. [2] 17, 551. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 331 (Corresp.). — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 409; J. pr. Chem. [2] 5, 397.

Bodensatz mit Wasser und Dampf ausgezogen und die erhaltene Lauge von 37° **Baumé** zum Absetzenlassen einige Zeit stehen gelassen wurde, schied sich diefs Salz in reichlicher Menge in Krystallen bis zur Zollgröfse an den Wänden der Gefäfse ab. Die Krystalle sind ungefärbt, fast wasserhell, verwittern aber an der Luft bald. Beim gelinden Erwärmen schmelzen sie in ihrem Krystallwasser; nach dem Verdampfen des Wassers und Glühen bleibt eine weifse voluminöse Masse, welche in Wasser leicht wieder löslich ist. Nach Messungen von F. **Hessenberg** sind die Krystalle monoklin, der schiefe Axenwinkel 84°10, die Länge der Hauptaxe : Klinodiagonale : Orthodiagonale = 1·723771 : 1 : 1·4365492.

Calcium. Alkalinität von $CaCO_3$.

W. **Skey** (1) beweist die Alkalinität des kohlensauren Kalks gegenüber den Einwürfen **Tichborne's** (2) dadurch, dafs auch wohl gewaschenes violettblaues Lackmuspapier durch Kalkspath dunkelblau gefärbt wird. Dafs der kohlensaure Kalk die Farbe des Curcumapapiers nicht verändert, rührt nur daher, dafs zu dieser Veränderung ein gewisser Grad von Alkalinität nöthig ist. Auch Anilin und Strychnin, die doch das Lackmuspapier bläuen, bräunen Curcumapapier nicht.

Chlorkalk.

C. **Calvert** (3) glaubt durch Analysen mehrerer Chlorkalksorten gezeigt zu haben, dafs dem Chlorkalk die Zusammensetzung CaO, ClO + 2 CaCl zukomme. Er führt ferner an, dafs eine nicht filtrirte Lösung von ganz reinem (manganfreiem) Chlorkalk bis zu 70° (die Temperatur, bei welcher sich Sauerstoff zu entwickeln beginnt) erwärmt eine schön rosenrothe Farbe annimmt, welche sie nach dem Erkalten behält. Wenn man eine filtrirte Lösung anwendet, so tritt keine Färbung ein.

J. **Kolb** (4) kritisirt das analytische Verfahren Cal-

(1) Chem News **25**, 147. — (2) Jahresber. f. 1870, 986. — (3) Ann. chim. phys. [4] **27**, 121; Dingl. pol. J. **206**, 144. — (4) Compt. rend. **75**, 1181; Dingl. pol. J. **206**, 380.

vert's und zeigt, dafs der Chlorkalk gemäfs der Formel CaO, ClO + CaCl (abgesehen von dem überschüssigen Kalke) zusammengesetzt ist.

Phosphors. Kalk der Knochen.

C. Aeby (1) hat zur Feststellung der Constitution des phosphorsauren Kalks der Knochen auf natürlichem Wege calcinirte Knochen, wie sie häufig als fossiles Elfenbein aus Diluvialgerölle und als manche Höhlenknochen vorkommen, analysirt. Als Resultat giebt Er an, dafs solche Knochen auf 1 Molekül Orthophosphat (3 CaO, PO_5) $^1/_2$ Mol. Krystallwasser, $^1/_3$ Mol. basisches Wasser, $^1/_3$ Mol. überschüssigen Kalk und $^1/_6$ Mol. constituirende Kohlensäure enthalten.

Löslichkeit des phosphors. Kalks in kohlensäurehaltigem Wasser.

Um die Löslichkeit des phosphorsauren Kalks in kohlensäurehaltigem Wasser zu veranschaulichen, verfährt E. Reichardt (2) auf folgende Weise : Man verdünnt eine Lösung von Chlorcalcium in einem grofsen Gefäfse sehr stark mit Wasser; bei dem ersten Zusatz von wenig phosphorsaurem Natron entsteht ein voluminöser Niederschlag, welcher sich beim Umrühren wieder löst, wahrscheinlich durch den Gehalt des Wassers an Kohlensäure bewirkt. Ein stärkerer Zusatz von phosphorsaurem Natron giebt jedoch entsprechend auch phosphorsauren Kalk und leitet man nun sofort Kohlensäure ein unter Umrühren der Flüssigkeit, so löst sich der entstandene Niederschlag alsbald wieder auf. Erneuter Zusatz von phosphorsaurem Natron bewirkt wieder Niederschlag, weiteres Einleiten von Kohlensäure wieder Lösung, so dafs man die lösende Wirkung der Kohlensäure wieder anschaulich vorführen kann. Nach einigem Wiederholen der Operation beginnt jedoch eine bleibende Krystallisation, d. h. es entstehen glänzende, flitternde Krystalle, welche sich unter dem Mikroskop als wohlausgebildete schiefe rhombische Tafeln

(1) J. pr. Chem. [2] 5, 308 und 6, 169. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1872, 275.

erweisen. Ueber Schwefelsäure getrocknet hatten sie die Zusammensetzung $2CaO, HO, PO_5 + 4HO$. Kohlensäurefreies Wasser löst daraus ein Salz $4CaO, 3PO_5$, der Rückstand ist zusammengesetzt $CaO, HO, PO_5 = 3CaOPO_5 + 2CaO, HO, PO_5 + 3HO$.

Phosphorsalz gegen Chlorcalcium. W. C. Davis (1) hat den Niederschlag untersucht, welcher durch Phosphorsalzlösung in einer Lösung von Chlorcalcium entsteht. Derselbe ist zuerst flockig, nimmt aber nach vierundzwanzigstündigem Stehen mit der überstehenden Flüssigkeit eine krystallinische Beschaffenheit an. Es lassen sich deutliche Krystalle mit dem bloſsen Auge erkennen. Dieselben sind rhombische Tafeln mit Winkeln von resp. 30 und 150°. Mit wenig Wasser gewaschen war ihre Zusammensetzung :

$P_2\Theta_5$	40·00
$\Theta a\Theta$	31·34
ΘaCl_2	1·87
$H_2\Theta$	27·05
	100·26.

Nimmt man darin das Chlorcalcium als Beimischung $(\Theta aCl_2 + 6H_2\Theta)$ an, so resultirt hieraus die Formel des schon längst bekannten Salzes $\Theta a_2H_2P_2\Theta_8 + 4H_2\Theta$. Nach längerem Waschen mit Wasser (bis das Waschwasser nicht mehr auf Chlor und Phosphorsäure reagirte) war die Zusammensetzung :

$P_2\Theta_5$	39·88
$\Theta a\Theta$	34·02
$H_2\Theta$	25·25
	99·15.

Baryum. Superoxyde von Baryum, Strontium und Calcium. Nach H. Struve (2) bildet sich beim Glühen von kohlensaurem Baryt immer Baryumsuperoxyd. 0·760 g dieses Salzes zeigten beim Erhitzen in einem Platintiegel, so daſs der Boden desselben nur schwach geröthet war, einen

(1) Chem. News 25, 258. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1872, 22.

Gewichtsverlust von 0·002 g. Dabei hatte der Rückstand eine schwach gelbliche Färbung angenommen und als eine kleine Probe desselben in bekannter Weise mit Jodkaliumstärkelösung und verdünnter Essigsäure geprüft wurde, trat augenblicklich eine starke Bläuung der Stärkelösung ein. Der Gegenversuch mit dem ungeglühten kohlensauren Baryt gab durchaus keine Reaction. Wurde der Rückstand des geglühten kohlensauren Baryts bei geöffnetem Deckel während längerer Zeit zur schwachen Rothgluth erhitzt, so traten die Reactionen des Baryumsuperoxyds noch deutlicher hervor. 0·748 g $BaCO_3$ hatten jetzt 0·030 g an Gewicht verloren. Durch Behandeln mit Wasser und Kohlensäure konnte daraus in bekannter Weise eine Lösung von Wasserstoffsuperoxyd erhalten werden. Mit dem kohlensauren Strontian kann man dieselben Erscheinungen erhalten, nur schwächer und dabei nimmt der geglühte kohlensaure Strontian keine gelbe Färbung an. Bei sehr gesteigerter Temperatur zerfällt das Superoxyd wieder. Auch kohlensaurer Kalk zeigt ein ähnliches Verhalten. Glüht man oxalsauren Kalk unter Zutritt der Luft, bis er vollkommen weiſs erscheint, so erhält man bei der Prüfung mit Jodkaliumstärke und Essigsäure durchaus keine Reaction. Wenn man aber diesen Rückstand eine Zeit hindurch einer sehr gelinden Hitze im Platintiegel aussetzt, so giebt derselbe nach dem Erkalten die deutlichste Reaction. Steigert man dann die Temperatur und läſst erkalten, so giebt der Rückstand wieder keine Reaction. Auch in einem Aetzkalk, der von Gehe und Comp. bezogen war, konnte Calciumsuperoxyd nachgewiesen werden. Superoxyde von Baryum, Strontium und Calcium.

W. C. Davis (1) hat einen krystallinischen Absatz, welcher sich aus einer Lösung von Chlorammonium und Chlormagnesium (überschüssiges Ammoniak enthaltend) ausgeschieden hatte, untersucht. Mit wenig Wasser ge- Magnesium. Magnesiumoxychlorid.

(1) Chem. News 25, 258.

waschen entsprach derselbe der Formel $MgCl_2 + 5MgO + 13H_2O$, resp. Mg_2Cl_2O, $H_2O + 4(MgO, 3H_2O)$ (1), nach längerem Waschen hatte er die Zusammensetzung :

MgO	66·33
H_2O	33·67
	100·00.

Er bestand dann vielleicht aus einem Gemenge von Magnesiumhydrat und Bender's Verbindung $4MgO, 5H_2O$ (2).

Umsetzung von Magnesiumcarbonat.

Nach E. Fleischer (3) setzt sich Magnesiumcarbonat, namentlich bei Gegenwart von Kochsalz, mit Gypslösung partiell in kohlensauren Kalk und schwefelsaure Magnesia um. Als gleiche Aequivalente Gyps (5·0 g $CaO, SO_3, 2HO$) und Magnesia alba (3·8 g) 1 Stunde lang mit Kochsalzlösung (1 : 6, 100 cbcm) im Wasserbade bei 80° unter Ersatz des verdampfenden Wassers digerirt wurden, waren etwa 30 Proc. des Gypses in kohlensauren Kalk übergeführt und 15 Proc. in der Kochsalzlösung aufgelöst. Als bei Anwendung derselben Mengen von Carbonat und Gyps 100 cbcm einer Kochsalzlösung von 1 : 12 verwandt wurde, waren 28 Proc. Gyps zersetzt und nur 10 Proc. gelöst. Setzt man der Kochsalzlösung Bittersalz (19·230 g) hinzu (wodurch schwefelsaures Natron und Chlormagnesium gebildet werden), so wird die Zersetzung des Gypses zwar nicht völlig verhindert, wohl aber beträchtlich verlangsamt. Die Vergröfserung des Verhältnisses von Kochsalz zu Gyps liefert keine wesentlich günstigeren Resultate. Wendet man keine Wärme an, sondern läfst die Kochsalzlösung nur in der Kälte auf Magnesiumcarbonat und Gyps einwirken, so werden nur etwa 8·4 Proc. Gyps zersetzt.

Magnesiumsulfit.

G. Archbold (4) hat durch Einleiten von schwefliger Säure in Wasser, welches kohlensaure Magnesia suspendirt enthielt, ein Magnesiasalz der schwefligen Säure dargestellt

(1) Vgl. Jahresber. f. 1871, 283. — (2) Jahresber. f. 1871, 284. — (3) J. pr. Chem. [2] 6, 273. — (4) Pharm. J. Trans. [3] 3, 844.

Dasselbe ist schon früher von Muspratt und Fourcroy und Vauquelin (1) dargestellt. Es bildet Tetraëder, die in 20 Th. Wasser löslich sind (bei 15·5°) und an der Luft unter Sulfatbildung undurchsichtig werden. Archbold giebt dem krystallisirten Salz die Formel $Mg(SO_3)_2$, $6 H_2O$, dem bei 100° getrockneten die Formel $Mg(SO_3)_2$ und bezeichnet es als Disulfit.

H. Davis (2) hebt das Unwahrscheinliche dieser Formeln hervor und zeigt, daſs in der ursprünglichen Lösung sich ein Disulfit von der Zusammensetzung $MgH_2(SO_3)_2$ befindet, daſs die beim Abdampfen der Lösung auf dem Wasserbade erhaltenen Krystalle aber ein neutrales Sulfit $MgSO_3$, $6 H_2O$ sind.

Alex. Naumann (3) hat beobachtet, daſs der geschmolzene krystallwasserhaltige Kalialaun beim Erhitzen auf 100° in zugeschmolzenen Röhren unter Ausscheidung eines festen Körpers eine allmälige Zersetzung erleidet, deren Beginn sich durch eine Fällung kund giebt. Derselbe hält es nach der gleichfalls beobachteten Unfähigkeit des bei 100° geschmolzenen krystallisirten Alauns, entwässerten Alaun aufzulösen, für sehr wahrscheinlich, daſs der bei 100° verflüssigte Alaun die als Ganzes geschmolzene Molekülverbindung $\left.\begin{matrix}Al_2\\K_2\end{matrix}\right\}$ $4 SO_4$, $24 H_2O$ darstellt und nicht eine Lösung von wasserfreiem oder wasserärmerem Alaun in dem früheren Krystallwasser ist. Aluminium. Kalialaun.

Ch. Horner (4) hat in einigen Pyromorphiten von Cumberland und Cornwall Didym aufgefunden. Didym.

F. Toczynski (5) hat Seine Untersuchung über Darstellung und Verhalten der Beryllerde, welche schon im Beryllium.

(1) Gmelin's Handbuch, 5. Aufl., 2, 215. — (2) Pharm. J. Trans. [3] 2, 965. — (3) Ueber Molekülverbindungen nach festen Verhältnissen, Heidelberg bei Carl Winter, 1872, S. 48. — (4) Chem. News 26, 109 und 285; vgl. Church, Chem. News 26, 130. — (5) Russ. Zeitschr. Pharm. 11, 166.

vorigen Jahresbericht S. 286 besprochen, ausführlich publicirt.

Mangan. E. Loughlin (1) hat verschiedene Methoden zur Darstellung von metallischem Mangan geprüft. Die Methode von Deville (2) gab gute, die von Brunner (3) (Reduction durch Natrium) keine besonderen Resultate. Folgende (etwas modificirte Deville'sche) Methoden stellten sich als die zweckmäfsigsten heraus : 1) 50 g reines Manganoxyd (aus Carbonat erhalten) wurden mit 25 g Cyankalium und 15 g Thierkohle gemischt in einem Porcellantiegel, welcher in einen Kohlentiegel eingesetzt war, einer dunklen Weifsglühhitze ausgesetzt. Das erhaltene Product war eine dunkle, lose zusammenhängende Masse vom spec. Gew. 7·94. Als dieselbe gepulvert, mit Eiswasser gewaschen und dann mit Thierkohle gemengt zwei Stunden lang noch einmal bis zur dunklen Weifsgluth erhitzt worden war, hatte sie ein spec. Gew. von 7·99 und einen braunschwarzen Lüstre, zeigte aber nichts Krystallinisches. Dieses Product zersetzte das Wasser langsam bei 100° F. und wurde leicht von Schwefelsäure gelöst. 2) 50 g Mangansuperoxyd wurden mit 100 g gepulverter Holzkohle gemischt, daraus mit Hülfe von Ricinusöl kleine Kugeln geformt und diese wie vorhin einer einstündigen beginnenden Weifsgluth ausgesetzt. Die erhaltene Masse war schwarz, lose zusammenhängend und vom spec. Gew. 7·84. Nach nochmaligem zweistündigem Erhitzen hatte sie Aussehen von Roheisen, war mehr zusammenhängend und das spec. Gew. war auf 7·96 gestiegen. Durch wiederholtes Glühen der mit Kohlenpulver und etwas Borax gemischten Substanz konnte zuletzt eine compacte Masse erhalten werden, die Zeichen von Schmelzung an den Ecken zeigte. Die Farbe war ähnlich der des Wismuths, der Bruch dem des Roheisens.

(1) Chem. News 25, 139. — (2) Jahresber. f. 1856, 317. — (3) Jahresber. f. 1857, 201.

Spec. Gew. 7·993. Die Masse lief in trockener Luft kaum, in feuchter schnell an, Schwefelsäure wirkte unter Wasserstoffentwicklung heftig darauf ein, das Wasser wurde bei 100° F. langsam, bei 212° F. schnell zersetzt. Loughlin zieht aus diesen Resultaten den Schlufs, dafs das Mangan in verschiedenen allotropen Modificationen existire.

F. W. Krecke (1) berichtet in einer vorläufigen Mittheilung über einen Farbenwechsel der Lösung von Manganchlorür. Wenn die farblose Lösung im Wasserbade bei einer Temperatur über 70° concentrirt wird, so nimmt sie eine röthliche Farbe an, welche bei 15 Proc. Salz ihr Maximum erreicht. Bei stetiger Abnahme der Wassermenge wird die Farbe der Lösung orange und bei 20 Proc. Salz sieht sie einer verdünnten Kaliumchromatlösung ähnlich. Sie entspricht dann der Formel $MnCl_2 + 28 H_2O$. Bei fortgesetztem Eindampfen zwischen 70 und 100° wird die Lösung immer mehr grün gefärbt, bis sie bei 37 Proc. Salzgehalt einer concentrirten Nickellösung ähnlich sieht. Sie hat dann etwas Chlor (1·6 Proc.) in Form von Salzsäure verloren und entspricht nahezu der Formel $MnCl^2 + 12 H_2O$. Diese Lösung wird durch Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, sowie auch durch absoluten Alkohol nicht geändert. In letzterem ist Manganchlorür nur mit grüner Farbe löslich. Krecke folgert hieraus, dafs die grüne Farbe der Lösung dem in Auflösung befindlichen *wasserfreien* Manganchlorür zugeschrieben werden müsse. Auch beim Erhitzen von krystallisirtem Manganchlorür färbte sich dieses grün. Manganchlorür.

J. A. Kappers (2) sucht nachzuweisen, dafs Krecke mit kobalthaltigem Salz gearbeitet. Ihm war auch die Umänderung der Farbe des Manganchlorürs beim Eindampfen der von der Chlorbereitung herrührenden Flüssigkeit, die von

(1) J. pr. Chem. [2] 5, 105; N. Arch. ph. nat. 43, 425; Dingl. pol. J. 204, 337. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 582 (Corresp.).

Manganchlorür. Eisen durch Präcipitation mittelst Natriumcarbonat gereinigt war, aufgefallen. Er vermuthete sogleich Kobaltchlorür, und wirklich war denn auch der mittelst Schwefelammonium erhaltene Niederschlag kobalthaltig. Um aus der rohen Manganchlorürlösung reines Salz zu erhalten, versetzte Er mit Kreide im Ueberschufs, dampfte die filtrirte Lösung zur Krystallisation ein, löste dann die erhaltenen rosenrothen Krystalle in Wasser und fällte aus der Lösung nach Zusatz von 1 Aeq. Natriumacetat Schwefelnickel und Schwefelkobalt durch Schwefelwasserstoff. Das Mangan wurde dann mit Natriumcarbonat gefällt und der ausgewaschene Niederschlag in reiner unzureichender Salzsäure gelöst. Das auf diesem Wege erhaltene Manganchlorür, völlig frei von Eisen, Kobalt und Nickel, zeigte keine Farbenänderung, wenn es nach Krecke's Angaben behandelt wurde. Die Lösung blieb während der ganzen Operation rosenfarbig und das Salz löste sich auch ganz farblos — durch die geringe Löslichkeit — in absolutem Alkohol. Setzte Kappers dagegen zu der concentrirten Lösung des reinen Manganchlorürs einen Tropfen Kobaltchlorür hinzu, so trat beim Erhitzen die von Krecke angegebene Farbenänderung ein. — Kappers bemerkt noch, dafs nach Seinen Beobachtungen Manganchlorür in der Siedehitze weniger löslich sei als bei niedrigerer Temperatur.

Auch K. J. Bayer (1) giebt an, dafs Er mit völlig reinem Manganchlorür keine Farbenänderung habe erhalten können. Dagegen sei dieselbe sofort durch Zusatz von etwas Eisenchlorid- (roth und gelb) oder Kobaltchlorürlösung (blau und grün) eingetreten. Das *wasserfreie Manganchlorür* ist nach Ihm nicht grün, sondern ein leicht schmelzbarer rother Körper, welcher beim Erkalten zu einer schön krystallinischen Masse mit ähnlichem Glanz wie da

(1) J. pr. Chem. [2] **5**, 443; Dingl. pol. J. **205**, 170.

Chlormagnesium erstarrt. Es kann leicht durch bloſses Erhitzen des krystallisirten wasserhaltigen Salzes erhalten werden, wenn man den Zutritt der Luft möglichst hindert. Aus einer Lösung von reinem Manganchlorür in Wasser erhielt Bayer durch allmäliges Verdunstenlassen bei gewöhnlicher Temperatur groſse monokline Krystalle von der Formel $MnCl_2 + 5 H_2O$, die nur in sehr feuchter Luft zerflossen. Manganchlorür.

Bayer theilt ferner folgendes Verfahren zur *Darstellung reiner Manganverbindungen* mit. Die rohen Manganlaugen werden zur Vertreibung des Chlors und der überschüssigen Salzsäure stark concentrirt, sodann stark verdünnt und durch fractionirte Fällung mit kohlensaurem Natron Fe_2O_3, Al_2O_3 u. s. w. entfernt. Dabei ist zu beachten, daſs auf diese Weise nicht alles Eisen herauszuschaffen ist und daſs ein nicht unbedeutenderTheil davon, trotz der Chlorentwicklung, als Oxydul sich in der Lösung befindet. Um nun dieses Eisen, Kobalt und Nickel aus der Lösung zu schaffen, versetzt man mit so viel Schwefelammonium, daſs ein Theil Schwefelmangan mitfällt, und digerirt. Alles Fe, Co und Ni geht nun in den immer mehr schwarz werdenden Niederschlag und das Filtrat liefert dann durch weiteren Zusatz von Schwefelammonium reines fleischfarbenes Mangansulfid, das in irgend einer Säure gelöst völlig reine Manganpräparate liefert (1).

Nach H. Tamm (2) wird Alkohol durch Erhitzen mit einer Lösung von übermangansaurem Kali zu Kaliumacetat, Ammoniak zu Ammoniumnitrit oxydirt. Kaliumhypermanganat gegen NH_3 und Alkohol.

(1) H. Kolbe bemerkt hierzu : Ein völlig eisenfreies $MnCl_2$ gewinnt man bekanntlich dadurch, daſs man die durch Behandlung von Braunstein mit Salzsäure, also bei der Chlorbereitung erhaltene, klar filtrirte Lösung zur Trockne eindampft und den Salzrückstand in einem hessischen Tiegel im Kohlenofen gelinde glüht. Die geglühte Masse, mit Wasser ausgelaugt, giebt eine von Eisen absolut freie Lösung reinen Manganchlorürs. — (2) Chem. News **25**, 26 u. 47.

Eisen u. Ferrum hydrog. red.

G. Dragendorff (1) bespricht die bekannten Verunreinigungen von Ferrum hydrogenio reductum und die Darstellung eines schwefelfreien Materials. Er löst Eisen in reiner Salzsäure, fällt mit oxalsaurem Kali oxalsaures Eisen und reducirt dieses durch Wasserstoff, welcher durch Waschen mit salpetersaurem Blei von Schwefelwasserstoff gänzlich befreit ist.

W. C. Davis (2) fand in einem von E. Rousseau aus Paris bezogenen Ferrum hydrogenio reductum 1·287 Proc. Blei.

Eisenoxydul.

Nach G. Tissandier (3) bildet sich durch Glühen von Eisendraht im Kohlensäurestrom Eisenoxydul und Kohlenoxyd :



$$Fe + CO_2 = FeO + CO.$$

Das so erhaltene Eisenoxydul ist schwarz, glänzend, von krystallinischem Aussehen und wird vom Magnet angezogen. An der Luft ist es unveränderlich, beim Erhitzen bis zum Rothglühen geht es in Eisenoxyduloxyd über. Letztere Verbindung bildet sich auch beim Erhitzen des Oxyduls in Wasserdampf :



$$3\,FeO + HO = Fe_3O_4 + H.$$

Es ist in Salzsäure und in Salpetersäure leicht, in Schwefelsäure selbst in der Hitze fast unlöslich.

Eisenoxyduloxyd.

O. Völker (4) hat ein aus der Hütte zu Prevali in Kärnthen stammendes *Magneteisen* analysirt. Es bestand aus stahlgrauen, innig mit einander verwachsenen schönen Krystallen, welche, da stets nur einzelne Flächen der Beobachtung zugänglich waren, einer sicheren krystallographischen Deutung grofse Schwierigkeiten boten. Es war stark magnetisch, sein spec. Gew. fand sich = 5·63. Die Analyse ergab 79·83 Proc. FeΘ und 20·10 Proc. $Fe_2\Theta_3$.

(1) Pharm. J. Trans. [3] **2**, 988. — (2) Chem. News **25**, 270. — (3) Compt. rend. **74**, 531; Zeitschr. Chem. 1871, 702. — (4) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **66**, 193.

Ad. Lieben (1) leitet aus dieser Analyse die Formel $Fe_{11}O_{12} = (FeO)_9, Fe_2O_3$ ab und giebt ein Schema für die Constitution dieses Körpers.

Liquor ferri dialysati und Liquor ferri phosph. dialysati.

G. Dragendorff (2) bespricht die Darstellung von Liquor ferri dialysati. Einen Liquor ferri phosphorici dialysati bereitet Derselbe durch Diffusion der gemischten wässerigen Lösungen von officinellem phosphorsaurem Natron und Eisenchlorid. Die erhaltene braune Flüssigkeit enthält 3 Proc. Eisenphosphat.

Kohlenoxyd gegen Eisen und Eisenoxyd.

A. Gillot (3) reclamirt die Priorität in Bezug auf die Untersuchung von L. Gruner (4) über die Einwirkung von Kohlenoxyd auf Eisen und dessen Oxyde, da Er schon 1868 ähnliche Resultate wie Gruner erhalten und der französischen Academie mitgetheilt habe.

Schwefels. Eisenoxydul-Ammoniak.

H. Rheineck (5) hatte behauptet, dafs das schwefelsaure Eisenoxydul-Ammoniak nur 5 Aeq. Wasser enthalte. E. Fleischer (6) hat deshalb dieses Salz nach einer sehr genauen Methode analysirt und gefunden, dafs ihm die (allgemein angenommene) Formel $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 + 6 H_2O$ zukommt.

Chrom. Darstellung von Chromsäure.

E. Duvillier (7) giebt folgende Methode zur Darstellung reiner Chromsäure an. Man übergiefst 100 Theile chromsauren Baryt mit 100 Theilen Wasser und setzt nach gutem Umrühren 140 Theile Salpetersäure hinzu. Die roth gewordene Flüssigkeit wird dann mit 200 Theilen Wasser versetzt, nach einiger Zeit von ausgeschiedenem salpetersaurem Baryt abgegossen, etwa bis zum ursprünglichen Volum der Säure eingedampft, nach dem Erkalten von noch ausgeschiedenem salpetersaurem Baryt wiederum abgegossen und zur Trockne verdampft. Um die Salpetersäure völlig zu verjagen, löst man noch einigemal in

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 66, 195. — (2) Pharm. J. Trans. [3] 2, 1010. — (3) Compt. rend. 74, 1049. — (4) Jahresber. f. 1871, 56. — (5) J. pr. Chem. [2] 5, 437. — (6) Jahresber. f. 1871, 299. — (7) Compt. rend. 75, 711; Dingl. pol. J. 206, 33.

Wasser und dampft wieder ab. Die hinreichend concentrirte Säure krystallisirt dann in schwarzen Warzen. — Um die letzte (sehr geringe) Menge des salpetersauren Baryts zu entfernen, versetzt man mit etwas Schwefelsäure.

Chromsäure gegen Jod.

Trägt man in eine concentrirte Lösung von Chromsäure Jod ein, so färbt sich dieselbe, nach J. Walz (1), schnell schwarz und nimmt Syrupconsistenz an. Auf Glasplatten in dünnen Schichten aufgetragen erhält man an trockener Luft einen röthlichbraunen durchsichtigen Ueberzug, welcher Wasser anzieht. Beim Erhitzen einiger Splitter desselben entwickelte sich Sauerstoff und freies Jod, während Chromsesquioxyd zurückblieb. Wahrscheinlich entsteht so auch eine flüchtige Verbindung von Chrom mit Jod. Der Ueberzug enthält kein freies Jod und keine Jodsäure, sondern ein *Chromsubjodat*. Von constanter Zusammensetzung konnte er nicht erhalten werden. — Chromsäure und Schwefelsäure oxydiren Jod zu Jodsäure, doch wird auch bei grofsem Ueberschufs von Jod niemals alle Chromsäure zu Chromsesquioxyd reducirt.

Chromsäure gegen CO, H_2, CH_4 und C_2H_4.

E. Ludwig (2) hat die Einwirkung der Chromsäure auf Kohlenoxyd, Wasserstoff, Grubengas und Aethylen untersucht. Die Gase befanden sich in Absorptionsröhren, welche durch Quecksilber abgesperrt waren. Die Chromsäure wurde in der Weise mit ihnen in Berührung gebracht, dafs eine mit Chromsäurelösung getränkte Gypskugel in die Röhren eingeführt wurde. Kohlenoxyd wird durch eine gesättigte oder auch mäfsig verdünnte Chromsäurelösung leicht und vollständig in Kohlensäure verwandelt. Höhere Temperatur ist für diese Oxydation sehr günstig; während z. B. 20 cbcm CO bei gewöhnlicher Temperatur nach 8 bis 10 Stunden in Kohlensäure verwandelt werden, vollzieht sich dieser Procefs schon in drei Stunden, wenn man ihn in einem auf ungefähr 35° erwärmten Raume vornimmt.

(1) Chem. News **26**, 245. — (2) Ann. Chem. Pharm. **162**, 47.

Will man diese Oxydation durch Einleiten von Kohlenoxyd in Chromsäurelösung bewerkstelligen, so mufs man das Gas durch ein System von sechs mit einander verbundenen Uförmigen Röhren, welche mit Bimssteinstücken, die vorher mit gesättigter Chromsäurelösung getränkt worden, gefüllt sind, hindurchleiten. Auch der Wasserstoff widersteht der oxydirenden Wirkung der Chromsäure nicht, aber nur gesättigte Lösungen wirken auf denselben noch ziemlich energisch ein, verdünnte Lösungen nur sehr träge; im Ganzen erfolgt die Oxydation hier viel langsamer als beim Kohlenoxyd. Reines Grubengas wird selbst von concentrirter Chromsäurelösung nicht angegriffen, Aethylen geht in Kohlensäure, Wasser, Ameisensäure und wahrscheinlich auch Essigsäure über. Verdünnte Chromsäurelösungen geben relativ weniger Kohlensäure und mehr Ameisensäure und Essigsäure.

Kohlensäure gegen Kaliumchromat.

Fr. Mohr (1) macht darauf aufmerksam, dafs chroms. Kali schon durch Kohlensäure in saures chromsaures Kali übergeführt wird. Auch beim Kochen von chromsaurem Kali mit Salmiak entsteht nach Ihm unter Ammoniakentwicklung saures chromsaures Kali.

Untersalpetersäure gegen Kaliumdichromat.

D. Tommasi (2) beschreibt eine Verbindung $[(Cr\Theta_2)_3(Cr\Theta_3)_2K_2\Theta]H_2\Theta$ (le dichromate Kali chromique), welche Er durch Einwirkung von Untersalpetersäure auf eine siedende Lösung von Kaliumdichromat in rauchender Salpetersäure erhalten haben will. Dieselbe ist ein braunviolettes amorphes Pulver, ohne Geruch und Geschmack und in Wasser, Alkohol, Essigsäure u. s. w. unlöslich. Spec. Gew. bei 14° = 2·28. Ueber 300° erhitzt schmilzt sie und zersetzt sich dabei in Chromsesquioxyd, Sauerstoff, Kaliumdichromat und Wasser:



$$[(Cr\Theta_2)_3(Cr\Theta_3)_2K_2\Theta]H_2\Theta = Cr_2\Theta_3 + [(Cr\Theta_3)_2K_2\Theta] + H_2\Theta + \Theta_3.$$

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1872, 278. — (2) Bull. soc. chim. [2] 17, 6; Compt. rend. 74, 987.

Salpetersäure ist bei gewöhnlicher Temperatur fast ohne Einwirkung auf die Verbindung, beim Erwärmen löst sich etwas unter Bildung von Chromsäure. Schwefelsäure wirkt in der Kälte ebenfalls nicht, beim Erwärmen erhält man eine Lösung, welche mit Ammoniak neutralisirt, neutrales chromsaures Ammoniak liefert. Schweflige Säure in wässeriger Lösung löst nur wenig, concentrirte heifse Salzsäure löst unter Chlorentwicklung. Eine Mischung der Substanz mit chlorsaurem Kali verpufft nicht durch Schlag, wohl aber beim Erhitzen.

Ammoniak gegen chlorchroms. Kali.

A. Leist (1) giebt an, dafs Er bei der Einwirkung von Ammoniak auf chlorchromsaures Kali nicht das von Heintze (2) beschriebene Salz $(CrO_2)_3(OK)_2$, sondern nur saures chromsaures Kali, verunreinigt mit saurem chromsaurem Ammoniak und etwas Chromoxyd habe erhalten können.

Chroms. Baryt.

E. Zettnow (3) hat durch Auflösen von chromsaurem Baryt in einer kochenden Lösung von reiner Chromsäure sauren chromsauren Baryt $BaCr_2O_7 + 2H_2O$ erhalten, ein Salz, welches schon früher von Bahr (4) dargestellt worden ist.

Zink. Reines Zink durch Elektrolyse.

Nach J. Myers (5) gelingt es leicht, absolut reines Zink durch Elektrolyse darzustellen. In eine ammoniakalische Lösung von Zinkvitriol wird als positive Elektrode ein Zinkblech und als negative ein Kupferdraht in Form eines T eingetaucht. Der Strom von 2 Bunsen'schen Elementen bewirkt dann, dafs sich an den Enden des T ein Baum von Zinkkrystallen bildet. Diese Krystalle werden mit einer Zange fortgenommen und mit verdünntem Ammoniak gewaschen.

Zinkhydroxyd und Chlorammonium.

E. Davis (6) fand, dafs Krystalle, welche sich in einer

(1) J. pr. Chem. [2] 5, 332. — (2) Jahresber. f. 1871, 303. — (3) Pogg. Ann. 145, 167. — (4) Jahresber. f. 1853, 357. — (5) Compt. rend. 74, 195; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1871, 607. — (6) Chem. News 25, 265.

Leclanché'schen Batterie am Zinkcylinder gebildet hatten, die Zusammensetzung $ZnH_2O_2NH_4Cl$ besafsen (1).

Indium. W. Odling (2) bespricht die Entdeckung und die Eigenschaften des Indiums.

Kupfer. Kupfersuboxyd. J. H. Gladstone und A. Tribe (3) beobachteten, dafs wenn man in eine luft- resp. sauerstoffhaltige Lösung von Kupfernitrat eine Kupferplatte und eine Silberplatte bringt, welche durch einen Draht verbunden sind, sich auf der Silberplatte ein gelblicher Ueberzug von Kupfersuboxyd bildet. Derselbe war aufser durch sein Zerfallen in metallisches Kupfer und Kupfersulfat durch verdünnte Schwefelsäure noch dadurch charakterisirt, dafs er aus einer Silbernitratlösung das Silber nicht in Krystallen wie metallisches Kupfer, sondern in dünnen sich schnell bewegenden Fäden (4) abscheidet. Dieses Suboxyd bildet sich nur in einer Lösung, die Sauerstoff absorbirt enthält. Man kann auch nur das Kupfer in eine sauerstoffhaltige, das Silber in eine sauerstofffreie Lösung, welche durch ein poröses Diaphragma von einander getrennt sind, bringen, um sofort den Niederschlag zu erhalten. Von der Kupferplatte löst sich die entsprechende Menge Metall. Man kann auch statt Kupfernitrat Kupfersulfat und statt einer Silberplatte eine solche von Platin anwenden. Läfst man die Lösung statt Sauerstoff Chlor absorbiren, so bildet sich *Subchlorid*; nimmt man statt Kupfer und Silber, Zink und Kupfer in einer Lösung von Zinkchlorid, so schlägt sich auf das Kupfer Zinkoxyd nieder.

Antike Bronze. E. Priwoznik (5) hat die Bruchstücke eines nieren- oder traubenförmigen Ueberzuges einer Haue oder Streitaxt aus Bronze untersucht, welche Schrötter (unter an-

(1) Vgl. Priwoznik, Jahresber. f. 1871, 312. — (2) Chem. News 25, 247, 253, 266; Am. Chemist 1872, 2, 424 und 3, 44. — (3) Chem. News 25, 193; Lond. R. Soc. Proc. 20, 290. — (4) Vgl. Chem. News 26, 109. — (5) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 65, 81; Zeitschr. Chem. 1871, 661; Dingl. pol. J. 204, 483.

Antike Bronze

deren Gegenständen) in den alten Keltengräbern am Salzberge bei Halstatt aufgefunden. Diese Bruchstücke waren von vorherrschend indigblauer Farbe; nur an wenigen Stellen der innern Seite bemerkte man einen schwachen hellgrünen Ueberzug von basisch kohlensaurem Kupferoxyd. Man konnte drei Schichten unterscheiden: Die *erste* äufsere und zugleich dickste Schicht war sehr spröde, der Bruch im frischen Zustande unvollkommen metallglänzend, die Textur strahlig, der Strich tief dunkelblau, beinahe schwarz. Die Analyse zeigte, dafs sie aus Kupferindig CuS bestand. Die Dichte war = 4·675. Die *zweite* Schicht fand sich nur an wenig Stellen des Ueberzuges und liefs sich nur schwer von der äufseren Schicht trennen. Sie war von schwarzgrauer Farbe, nur 0·5 mm dick und gab beim Erwärmen weder Wasser noch Schwefel ab. Sie bestand aus Halb-Schwefelkupfer Cu_2S und enthielt 15 Proc. Zinn beigemengt, welches auffallender Weise in der ersten Schicht nicht vorkam. Die *dritte* Schicht, welche ebenfalls nur an wenigen Stellen und in sehr kleiner Menge vorhanden war, bildete ein feines schwarzes Pulver. Sie bestand aus 59·8 Proc. Cu_2S, 23·2 Proc. Zinn, 3·4 Proc. Wasser, Spuren von Antimon nnd Nickel und enthielt überdiefs noch (wohl nur zufällig) nicht unbedeutende Mengen von schwefelsaurem Kalk und etwas Magnesia.

Blei. Legirung.

Die Legirung, welche zu dem Schwefelsäurereservoir der auf Luftverdünnung beruhenden Eisapparate von Carré verwandt wird, besteht nach E. Pfeiffer (1) aus 95·07 Proc. Blei und 4·93 Proc. Antimon.

Verdünnte Salzlösungen gegen Blei.

P. Muir (2) hat die Einwirkung verdünnter Salzlösungen auf Blei studirt. In Kolben, welche 500 cbcm Wasser und gewogene Mengen des betreffenden Salzes enthielten, wurden blanke Bleiplatten von 5600 qmm so

(1) Arch. Pharm. [2] **149**, 24. — (2) Chem. News **25**, 294; Dingl. pol. J. **205**, 542.

hineingehängt, dafs die Flüssigkeit zu allen Theilen des Metalls ungehindert gelangen konnte und dann nach 24, 48 und 72 Stunden der Bleigehalt der Lösung bestimmt. Die Bestimmung wurde so ausgeführt, dafs die durch Schwefelwasserstoff hervorgebrachte mehr oder weniger intensive Färbung mit derjenigen einer Normalbleilösung (0·1 g : 1000 g) verglichen wurde. Es wurden so folgende Zahlen erhalten:

Verdünnte Salzlösungen gegen Blei.

Salz	Gramm per Liter	Aufgelöstes Blei in mg per Liter nach 24	48	72 Stunden
$N\Theta_3.NH_4$	0·020	13·0	—	25·0
"	0·040	15·0	—	32·0
"	0·080	15·0	—	—
$N\Theta_3.K$ $N\Theta_3Na$	*) 0·020 0·050	2·0	2·0	—
$N\Theta_3K$ $S\Theta_4Na_2$	0·040 0·212	0·8	1·0	—
$N\Theta_3K$ $C\Theta_3K_2$	0·045 0·308	—	—	0·3
$N\Theta_3K$ $S\Theta_4K_2$	0·070 0·504	—	—	0·5
$S\Theta_4Ca$	0·252	0.4	—	0·8
"	0·408	0·4	1·0	—
$C\Theta_3K_2$	0·310	—	—	0·2
"	0·516	—	—	0·2
$CaCl_2$	0·250	0·5	0·5	0·5
"	0·510	0·3	—	0·4
$S\Theta_4Na_2$	0·200	—	—	0·8
"	0·400	—	—	0·5
$N\Theta_3NH_4$ $CaCl_2$	0·020 0·060	—	—	1·8
$N\Theta_3NH_4$ $C\Theta_3K_2$ $S\Theta_4Na_2$	0.020 0·100 0·200	—	—	0·4
$S\Theta_4Na_2$ $C\Theta_3K_2$ $CaCl_2$	0·200 0·040 0·100	—	—	0·1
Wasser aus dem Loch Katrin		1·0	1·0	1·5
Destillirtes Wasser		2·0	2·0	3·0.

*) Die Klammer bedeutet, dafs die betreffenden Salzmengen zusammen in einem 1 Wasser aufgelöst waren.

Thallium. Darstellung von Metall.

Nach F. Wöhler (1) läfst sich metallisches Thallium aus dem Chlorür durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali und Kohle erhalten. Auf 20 Gewichtstheile Chlorür nimmt man 8 Gewichtstheile trockene Soda und 1 Gewichtstheil Kienrufs, die man innig mit einander vermischt und in einem Thontiegel bei mäfsiger Rothglühhitze zusammenschmilzt. Immer findet dabei ein kleiner Verlust statt, indem anfänglich etwas Chlorür dampfförmig entweicht, selbst wenn man die Masse mit einer Lage von Soda bedeckt. Vielleicht läfst sich diefs vermeiden, wenn man das Gemenge zuerst mit Wasser zu einem Brei anrührt, dann wieder eintrocknet und nun schmilzt.

Atomgewicht.

W. Crookes (2) hat unter Anwendung aller Correctionen (in der Art wie Stas) das Atomgewicht des Thalliums bestimmt. Es wurde eine gewogene Menge Thallium in Salpetersäure gelöst und das gebildete Thalliumnitrat gewogen, oder die zur Zersetzung einer bestimmten Menge von schwefelsaurem Thallium nöthige Quantität von salpetersaurem Baryt bestimmt. Nach der ersten Methode (welche allein beschrieben) ist das Atomgewicht des Thalliums (wenn N = 14·009, Θ_3 = 47·880) = 203·642. Dasselbe schwankte zwischen 203·628 und 203·666 bei zehn Bestimmungen.

Thalliumverbindungen.

M. Jörgensen (3) berichtet über einige Thalliumverbindungen. Das früher von Ihm dargestellte *Thalliumjodürjodid* hat nach Analysen durch längeres Stehen der Lösung erhaltener gröfserer Krystalle nicht die Formel Tl_7J_9, sondern Tl_8J_4 (4) = 5 TlJ, TlJ_3. Diese Verbindung läfst sich auch durch Erwärmen von Thalliumjodür mit starker Jodwasserstoffsäure und Jod und Abdampfen zur Trockne (bei 70°), durch Digeriren von Jodthallium mit überschüssiger ätherischer Jodlösung, durch Lösen von

(1) Ann. Chem. Pharm. **164**, 74. — (2) Lond. R. Soc. Proc. **20**, 475; Chem. News **26**, 231. — (3) J. pr. Chem. [2] **6**, 82. — (4) In der Abhandlung ist TlJ_4, wohl nur ein Druckfehler, angegeben.

Thalliumverbindungen.

Thalliumjodür in einer Lösung von Jod in absolutem Weingeist, Verdunsten über Schwefelsäure und Auswaschen des Rückstandes mit absolutem Alkohol, sowie auch durch Fällung eines löslichen Thalliumoxydsalzes mit Kaliumthalliumjodid darstellen. Auf letztere Weise erhält man es aber schwierig rein. Wird die Lösung von Thalliumjodür in mit Jod versetzter Jodwasserstoffsäure mit Ammoniak schwach übersättigt und diese Lösung in Antheilen zu der ziemlich verdünnten schwach erwärmten Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd-Ammoniak gesetzt, so fällt ein aus schönen glänzenden Nadeln bestehendes *Doppelsalz* von der Zusammensetzung $4 NH_3, CuJ_2, 2 TlJ_3$. Dieses läfst sich durch kaltes Wasser schnell auswaschen und im ausgeprefsten Zustande neben Chlorcalcium trocknen. Bei längerem Auswaschen zersetzt es sich theilweise, auch durch Ammoniak, worin es sich zum Theil löst, erfolgt theilweise Zersetzung. In Weingeist mit grünlichgelber Farbe löslich. Beim Erhitzen auf 120° bleibt ein Gemisch von Thallium- und Kupferjodür, beim Erwärmen mit Zink und Wasser geht alles Jod in Lösung, während Thallium und Kupfer metallisch beim Zink bleibt. Die von Carstanjen (1) beschriebene Verbindung von Thalliumchlorür mit Chlorquecksilber hat nach Jörgensen nicht die (unwahrscheinliche) Formel $2 TlCl, HgCl_4$, sondern $TlCl, HgCl_2$.

C. Rammelsberg (2) hat Seine schon früher (3) kurz mitgetheilten Untersuchungen über Thalliumsalze und deren Isomorphie mit Salzen einwerthiger Metalle jetzt ausführlich mitgetheilt.

Thalliumuranat.

C. Bolton (4) giebt an, dafs Thalliumoxyd in Uranlösungen einen gelben Niederschlag von Thalliumuranat hervorbringt, ähnlich den Uranaten der Alkalien.

(1) In der Jahresber. f. 1867, 275 citirten Abhandlung. — (2) Pogg. A. **146**, 592. — (3) Jahresber. f. 1870, 356. — (4) Am. Chemist **2**, **2**, 456.

Zinn. Stanniol.

Das Stanniol einer französischen Werkstätte lieferte, nach E. Pfeiffer (1), bei der Analyse 99·85 Proc. Zinn und 0·15 Proc. Antimon.

Disaggregation von Zinn.

C. Oudemans (2) berichtet über eine vollständige Disaggregation von Zinn durch fortwährende Erschütterungen bei starker Kälte. Ein Handelshaus zu Rotterdam hatte Winter 1871 Zinn in Blockform vermittelst der Eisenbahn während starker Kälte nach Moscau expedirt. Durch die Fahrt war das Zinn vollständig in kleine Krystalle von grauer Farbe übergegangen, so daſs es ungefähr das Aussehen von Schwefelmolybdän besaſs. Bei einem Versuch es zu schmelzen ging es wegen der feinen Vertheilung fast ganz in Oxyd über. Es war fast vollkommen rein, indem es nur 0·3 Proc. fremde Metalle (Blei und Eisen) enthielt.

Ueberzug eines Zinnblockes.

J. H. Collins (3) hat einen harten und brüchigen Ueberzug eines Zinnblockes („Jews" tin) von Tremethack Moor untersucht. Er fand

Feuchtigkeit (bei 120° entweichend)	6·25
Metallisches Zinn	0·43
Zinnchlorür	1·66
Zinnoxyd	90·62
Eisenoxyd	1·04
Kieselerde	0.41
	100·41.

Metazinnsäure.

H. Allen (4) giebt einige den früheren Beobachtungen widersprechende Eigenschaften der Metazinnsäure an. Als dieselbe durch Behandeln von Zinn mit Salpetersäure und Auswaschen erhalten mit concentrirter Salzsäure (spec. Gew. 1·11) in mäſsiger Quantität einige Minuten gekocht wurde, hatte sich eine Menge Zinn gelöst, bei Anwendung von mehr Salzsäure trat fast vollständige Lösung ein. Der

(1) Arch. Pharm. [2] **149**, 24. — (2) Instit. 1872, 142. — (3) Chem. News **25**, 271. — (4) Chem. Soc. J. [2] **10**, 274; Am Chemist 1872, **3**, 93.

Rückstand besafs die von Miller und Fresenius angegebenen Eigenschaften, nur hatte die wässerige Lösung geringere Neigung, durch einen Ueberschufs von Salzsäure gefällt zu werden. Mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt löste sich die Metazinnsäure unter Bildung von gewöhnlichem schwefels. Zinn vollständig. Die Flüssigkeit in kaltes Wasser gegossen gab zuerst eine Lösung von Stannisulfat, bald aber entstand ein Niederschlag von Orthozinnsäure. Käufliche Zinnsäure (bleifrei) löste sich in concentrirter Schwefelsäure nur theilweise.

P. H. Voughan (1) stellt auf die Weise zinnsaure Alkalien im Grofsen dar, dafs Er Zinnabfälle unter beständigem Umrühren mit Aetzkalilösung (oder Aetznatronlösung) von 1·2 spec. Gewicht in Berührung bringt, die Flüssigkeit ablaufen läfst, atmosphärische Luft (oder Sauerstoff) durch die das Zinn enthaltenden Gefäfse pumpt, die abgelassene alkalische Lösung wieder auf das Metall bringt und diefs so lange wiederholt, bis der gröfste Theil der alkalischen Flüssigkeit in eine Zinnlösung übergegangen. Die Reaction wird durch gelindes Erwärmen der Flüssigkeit und Erhitzen der über die Metalle geführten Luft unterstützt. Zinnsaure Alkalien.

J. Mofs (2) bespricht die Vorschriften der englischen Pharmacopöen zur Darstellung von Schwefelantimon. Antimon. Schwefelantimon.

Ch. Ekin (3) macht darauf aufmerksam, dafs das käufliche Wismuthnitrat häufig erhebliche Mengen von Silber enthält. Wismuth. Silber in Wismuthnitrat.

C. Rammelsberg (4) bespricht die Consequenzen des Vorschlags von Mendelejeff (5), das Atomgewicht des Urans zu verdoppeln. Das Uran steht dann in einer Gruppe mit Cr (52), Mo (96) und Wo (184) und in einer Uran. Formeln der Uranverbindungen.

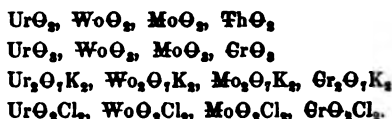
(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 396 (Patent); Dingl. pol. J. 205, — (2) Pharm. J. Trans. [3] 3, 443. — (3) Pharm. J. Trans. [3] 381 u. 501. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 1003. — (5) Jahresber. f. 1871, 312.

Formeln der Uranverbindungen.

Reihe mit Th (231). Die Formeln der Uranverbindungen werden dann :

Oxydul	UrO	$= UrO_2$ (1)
Oxyd	Ur_2O_3	$= UrO_3 = (UrO_2)O$
Oxydoxydul	Ur_3O_4	$= Ur_3O_8 = (UrO_2)_2O_2$
Uranchlorür	$UrCl_2$	$= UrCl_4$
Uranylchlorid	$UrOCl$	$= UrO_2Cl_2$
Uransulfat	$UrSO_4$	$= UrS_2O_8$
Uranylsulfat	$(UrO)_2SO_4$	$= (UrO_2)SO_4$
Uranoxydkali	$K_2(UrO)_4O_3$	$= K_2(UrO_2)_2O_3$.

Es entsprechen sich dann :



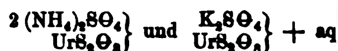
UrO_3, WoO_3, MoO_3, ThO_2

UrO_3, WoO_3, MoO_3, CrO_3

$Ur_2O_7K_2$, $Wo_2O_7K_2$, $Mo_2O_7K_2$, $Cr_2O_7K_2$

UrO_2Cl_2, WoO_2Cl_2, MoO_2Cl_2, CrO_2Cl_2.

Auch bei den Oxyfluoriden würden dann die Uranverbindungen denen von Wo und Mo entsprechen. Die Oxydulsalze des Urans sind, wie Mendelejeff mit Recht bemerkt, denen der Magnesiareihe nicht isomorph, wie es bei ihrer bisherigen Formel der Fall sein sollte. Das Sulfat, jetzt $UrS_2O_8 + 8$ aq, krystallisirt zwei- und eingliedrig; es bildet nach Versuchen von Rammelsberg die Doppelsalze :



$$\left.\begin{matrix}2\,(NH_4)_2SO_4\\ UrS_2O_8\end{matrix}\right\} \text{ und } \left.\begin{matrix}K_2SO_4\\ UrS_2O_8\end{matrix}\right\} + \text{aq}$$

denen keine Verbindungen analoger Art entsprechen. Rammelsberg hat $ZrS_2O_8 + 5$ aq und $ThS_2O_8 + 9$ aq krystallisirt erhalten. Letzteres bildet zwei- und eingliedrige Krystalle. Bei den Uranoxydsalzen ist das Nitrat $(UrO_2)N_2O_6$ + 6 aq zwar analog den Salzen $\acute{R}N_2O_6$ + aq, wo $\acute{R}$ = Mg, Ni, Co, allein seine zweigliedrige Form ist mit der zwei- und eingliedrigen dieser letzteren nicht vergleichbar. Das Doppelsulfat $(NH_4)_2(UrO_2)S_2O_8 + 2$ aq (zwei- und eingliedrig) scheint den Salzen $Na_2MgS_2O_8$ + 2 aq u

(1) Ur rechts = 240.

$Na_2MnS_2O_8 + 2$ aq isomorph zu sein. Von den essigs. Salzen ist das viergliedrige $(UrO_2)C_4H_6O_4 + 3$ aq nicht isomorph dem zwei- und eingliedrigen $RC_4H_6O_4 + 3$ aq, wo R = Ba, Cd, Zn, Pb. Auch das zwei- und eingliedrige Carbonat $(NH_4)_4(UrO_2)C_3O_9$ hat keine Analogen. Bemerkenswerth ist die reguläre Form vom Oxydoxydul Ur_3O_8, welche den Verbindungen R_3O_4 allgemein zukommt.

Doppelsalze von essigs. Uran.

C. Rammelsberg (1) beschreibt einige Doppelsalze des essigs. Urans, besonders in krystallographischer Beziehung. *Essigs. Urankupfer* $\left.\begin{matrix} Cu \,.\, C_4H_6O_4 \\ 4\,UrO \,.\, C_2H_3O_2 \end{matrix}\right\} + 4$ aq schiefst aus einem Gemisch der Lösungen beider Salze in grünen, sechsgliedrig-rhomboëdrischen Krystallen an. Das *essigs. Urankobalt* $\left.\begin{matrix} Co \,.\, C_4H_6O_4 \\ 4\,UrO \,.\, C_2H_3O_2 \end{matrix}\right\} + 6$ aq bildet sehr kleine hellbraungelbe zweigliedrige Krystalle. Grailich, welcher diese Krystalle ebenfalls in krystallographischer Beziehung untersuchte, theilte, wahrscheinlich einer Analyse Weselsky's (2) zufolge, dem Salz 7 Mol. Wasser zu, was nach Rammelsberg's Analysen nicht richtig. Da nun das Nickel- und Zinksalz nach Grailich mit dem Kobaltsalz isomorph sind, so enthalten auch sie nur 6 Mol. Wasser, was sich durch das mit ihnen ebenfalls isomorphe Magnesiumsalz bestätigt, welchem 6 Mol. Wasser zugeschrieben sind.

Uranat des Tetrāthylammoniums.

C. Bolton (3) beschreibt ein Uranat des Teträthylammoniums. Teträthylammoniumhydroxyd zu einer Lösung von Urannitrat gesetzt bringt einen gelben Niederschlag hervor, welcher dem durch Ammoniak entstehenden sehr ähnlich sieht. Beim Trocknen schrumpft er zu einer braunrothen amorphen halbglasigen Masse zusammen, welche zerrieben ein gelbes Pulver giebt. Er hat die Zusammensetzung $(C_2H_5)_4NO \,.\, Ur_2O_3 + 3\,H_2O$. Das Salz löst sich

(1) Pogg. Ann. **145**, 158. — (2) Jahresber. f. 1858, 282. — (3) Am. Chemist 1872, **2**, 456.

leicht in verdünnten Säuren, die essigsaure Lösung giebt beim Verdunsten kleine Krystalle, welche wahrscheinlich ein Doppelacetat von Uran und Tethräthylammonium sind. Beim Lösen in starker Salpetersäure tritt Zersetzung ein.

Molybdän. Molybdäns. Ammoniak. L. Kämmerer (1) hat ein molybdäns. Ammoniak analysirt, welches sich aus einer gröfseren Menge ammoniakalischer Molybdänlösung, wie solche bei der Bestimmung der Phosphorsäure, resp. beim Abfiltriren der phosphorsauren Ammoniak-Magnesia von der molybdänhaltigen Mutterlauge resultirt, bei längerem Stehen in Form kleiner Warzen von der Gröfse der Gerstenkörner abgesetzt hatte. Das Salz hatte die Formel NH_4O, $3 MoO_3 + HO$. Es ist weifs und zeigt auf frischem Bruche Seidenglanz. Fein gerieben löst es sich in Wasser, besonders heifsem, leicht, aus der Lösung konnten aber beim Concentriren keine Krystallen erhalten werden. Ein ähnliches Salz (NH_4O, $3 MoO_3 + x HO$) wurde schon früher von Berlin (2) erhalten.

Brommolybdän und Derivate. A. Atterberg (3) hat das Brommolybdän $MoBr_2$ oder Mo_3Br_6 näher untersucht. Es wird dargestellt, indem man Kohlensäure, welche Brom passirt hat, über erhitztes Molybdänmetall (durch Reduction von molybdäns. Ammoniak durch Wasserstoff in höherer Temperatur erhalten) leitet. Bei starker Hitze, wenig Brom und Ausschlufs von Sauerstoff (welcher Oxybromide bildet) erhält man so nur Bromür (4). Es bildet ein gelbrothes, unschmelzbares, feuerbeständiges

(1) J. pr. Chem. [2] 6, 358. — (2) Jahresber. f. 1850, 307. — (3) Några Bidrag till känned. om molyb. Dissertation, Upsala. — (4) Zur Analyse wurde das Bromür (und ähnliche Verbindungen) mit Natronkalicarbonat gemischt, etwas angefeuchtet, mit Natronkali und wenig Salpeter bedeckt, gelinde erwärmt und dann geschmolzen. Die Schmelze wurde in Wasser gelöst, mit Schwefelammonium kurze Z *gekocht*, die *erkaltete* Lösung mit verdünnter Schwefelsäure gefällt u mit dem abgeschiedenen Sulfhydrat gekocht, wodurch letzteres in Sul übergeht, welches sich beim Auswaschen kaum oxydirt. Das Sul wird auf gewöhnliche Weise bestimmt. Im Filtrat vom Sulfid kann d Brom als Bromsilber bestimmt werden.

Pulver, unlöslich in Wasser und Säuren, langsam in der Kälte, leicht beim Erwärmen in Alkalilauge löslich. Es ist dadurch ausgezeichnet, dafs sich leicht 2 Atome Brom, wenn die Molekulargröfse Mo_3Br_6, durch Elemente oder diesen äquivalenten Gruppen ersetzen lassen. Man erhält so 1) *Brommolybdänhydroxyde.* Wenn die Lösung von Molybdänbromür in Alkalilauge allmählich Kohlensäure aufnimmt oder mit Salmiaklösung gefällt wird, so scheidet sich die Verbindung $Mo_3Br_4(\Theta H)_2 + 8\ H_2\Theta$ aus. Sie bildet krystallisirt gelbe, nahezu würfelförmige Rhomboëder, welche oft rosettenförmig zusammengelagert sind. Versetzt man die alkalische Lösung mit schwachen Säuren, so entsteht $Mo_3Br_4(\Theta H)_2 + 6\ H_2\Theta$. Beide Verbindungen gehen durch Trocknen bei 90° in $Mo_3Br_4(\Theta H)_2$ über. Stärkere Hitze giebt Oxyd. 2) *Brommolybdänchlorid, -bromid* und *-jodid.* Die Verbindungen $Mo_3Br_4Cl_2 + 3\ H_2\Theta$, $Mo_3Br_4Br_2 + 3\ H_2\Theta$ und $2\ MoBr_4J_2 + Mo_3Br_4\Theta + 9\ H_2\Theta$ wurden schon von Blomstrand erhalten. Sie werden aus der alkalischen Lösung durch Uebersättigen mit HCl, HBr oder HJ dargestellt. $Mo_3Br_4Fl_2 + 3\ H_2\Theta$ wird analog als gelbes unlösliches Pulver erhalten. Eine Schwefelverbindung darzustellen gelang nicht. Wird Schwefelwasserstoff in die alkalische Lösung des Bromürs eingeleitet, so fällt „ganz unverändertes schwefelfreies Oxyd", während die alkalische Lösung sich intensiv braunroth färbt. Schwefelsäure fällt aus derselben nur Schwefelmolybdän. 3) *Brommolybdänsulfat* $Mo_3Br_4S\Theta_4 + 3\ H_2\Theta$, wird erhalten durch Hinzufügen von überschüssiger Lösung des Brommolybdäns in Alkali zu Schwefelsäure und Kochen der gelben Lösung, oder indem man Schwefelsäure im Ueberschufs zu der alkalischen Lösung setzt, in welch letzterem Falle aber die Verbindung nicht mit Sicherheit neutral erhalten werden kann. Es ist ein unlösliches Pulver von rein gelber Farbe, dem gefällten Brommolybdänoxyd gleichend. Concentrirte Schwefelsäure löst nur geringe Mengen Brommolybdänoxyd, ebenso saures Schwefels. Kali in Lösung. Mit letzterem geschmolzen

Brommolybdän und Derivate.

Brommolybdän und Derivate.

wird es zersetzt; es entweicht erst Wasser, dann schweflige Säure und zuletzt Oxybromide. 4) *Brommolybdänchromat* $Mo_3Br_4(CrO_4) + 2\ H_2O$. Brommolybdänoxyd in viel Alkalilauge gelöst giebt mit Parachromat keine Fällung. Setzt man eine Säure hinzu so wird die Lösung erst dunkel und giebt dann einen voluminösen schweren Niederschlag von neutralem Chromat. Feucht besitzt dasselbe eine dunkelpurpurbraune Farbe, nach dem Trocknen bildet es schwarze scharfkantige Stücke. Die Analyse eines Präparats stimmte ungefähr auf die Formel $Mo_3Br_4(CrO_4) + 2\ H_2O$, die eines anderen näherte sich mehr der Formel des wasserfreien Salzes. Das Chromat ist in verdünnten Säuren unlöslich, in concentrirter Salzsäure löst es sich unter Zersetzung. 5) *Brommolybdänmolybdat* $Mo_3Br_4(MoO_4) + 2\ H_2O$ entsteht, wenn man zu der mit Ammoniummolybdat versetzten alkalischen Lösung des Brommolybdänoxyds Essigsäure hinzugefügt, als dunkel gelbrother Niederschlag. 6) *Brommolybdänoxalat* $Mo_3Br_4(C_2O_4) + 4\ H_2O$ entsteht durch Fällung der alkalischen Lösung des Brommolybdänoxyds mit Oxalsäure als dunkelgelber krystallinischer Niederschlag. Bei raschem Zusatz der Säure unter Umrühren bleibt das Oxalat eine Stunde gelöst, fällt aber später rasch aus. Es läfst sich auch durch Kochen des gefällten Brommolybdänoxyds mit Oxalsäure erhalten. Kocht man die gelbe Lösung, aus der das Oxalat gefällt wurde, so entsteht Bromwasserstoffsäure, während die Lösung braunroth wird. Kali giebt mit derselben dann eine Fällung, welche in der Hitze stärker wird. Der so erhaltene Niederschlag erscheint nach dem Trocknen stahlblau. Das *Nitrat* scheint durch Kochen des Brommolybdänoxyds mit Salpetersäure zu entstehen, verliert aber alle Salpetersäure beim Trocknen. 7) *Brommolybdänphosphat* $Mo_3\left.\begin{matrix}Br_4O_2\\(OH)_4\end{matrix}\right\}(PO)_2$. Die alkalische Lösung des Brommolybdänoxyds giebt mit Phosphorsäure im Ueberschufs einen gelben Niederschlag, der nach dem Auspressen eine rothe Masse, bei 100⁰ getrocknet ein graugelbes Pulver

bildet. Durch Wasser wird der Substanz die meiste Phosphorsäure entzogen. *Cyanverbindungen* darzustellen gelang nicht; wenigstens wurden die dafür gehaltenen Verbindungen nicht in hinreichender Menge erhalten, um über die Natur derselben sicher entscheiden zu können.

H. E. Roscoe (1) theilt eine sehr exact ausgeführte Untersuchung über einige Wolframverbindungen mit. Er stellte dar: 1) *Metallisches Wolfram.* Zunächst wurde Wolframsäure durch Zersetzung von käuflichem krystallisirtem wolframs. Natron mittelst Salzsäure gewonnen, diese nach dem vollständigen Auswaschen in Ammoniak gelöst und das umkrystallisirte Ammoniaksalz an der Luft geglüht. Das so erhaltene *Wolframtrioxyd* ist ein schweres, bei gewöhnlicher Temperatur canariengelbes Pulver, das beim Erhitzen eine dunkelorange Farbe annimmt. Die geringste Beimischung von Natriumsalz wird durch eine grünliche Farbe des Oxyds verrathen; auch im Lichte färbt sich das Oxyd grünlich durch theilweise Reduction. Um dasselbe zu Metall zu reduciren, wurde es im Platin- oder Porcellanrohr zur hellen Rothgluth erhitzt und reiner Wasserstoff darüber geleitet. Das so erhaltene Metall ist ein körniges Pulver von hellgrauer Farbe und starkem Metallglanz. Durch Oxydation nahm es 26·01 Proc. zu, während das Atomgewicht 184 eine Gewichtszunahme von 26·09 Proc. für die Bildung von WoO_3 erfordert. Zur genauen Bestimmung des *Atomgewichts* wurde noch Wolframtrioxyd aus dem (später zu beschreibenden) Wolframoxychlorid dargestellt, in einer Platinschale geglüht und dann in einer Porcellanröhre durch Erhitzen im Wasserstoffstrom reducirt. Das Atomgewicht ergab sich dann zu 183·84. Ferner wurde noch das Wolframhexachlorid zur Atomgewichtsbestimmung analysirt. Das Hexachlorid wurde im Wasserstoffstrom erhitzt und dann die gebildete Salzsäure bestimmt

Wolfram.

(1) Ann. Chem. Pharm. 162, 349; Chem. News 25, 61 u. 73.

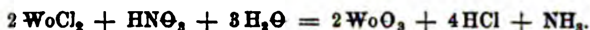
und das zurückgebliebene metallische Wolfram gewogen. Es ergab sich so das Atomgewicht zu 184·25, also als Mittel aus dieser und der obigen Bestimmung 184·04.

Wolfram-chloride. 2) Chloride des Wolframs. *Wolframhexachlorid* bildet sich durch Einwirkung von Chlor auf das Metall bei mäfsigem Erhitzen unter Erglühen. Das Chlor mufs dabei völlig trocken und völlig frei von Sauerstoff sein, um die Bildung von Oxychlorid zu vermeiden, da es unmöglich ist, letzteres vom Chlorid zu trennen. Das reine Chlorid $WoCl_6$ bildet ein schwarzviolettes krystallinisches Sublimat, das bei der Destillation gröfserer Mengen sich zuerst in dunkelrothen Tropfen verdichtet. Die erstarrte Masse decrepitirt beim Erkalten, wenn keine Spur von Oxychlorid und niederen Chloriden vorhanden ist. Es verändert sich nicht an feuchter Luft, die geringste Beimischung von Oxychlorid bewirkt dagegen sofortige Entwicklung von Salzsäuredämpfen. Ebenso wirkt Wasser erst bei einer Temperatur von etwa 60° auf reines Chlorid ein, während ein unreines Präparat sich sofort in der Kälte mit Wasser in Salzsäure und gelbes (oder grünlichgelbes) Oxyd umsetzt. Das Chlorid ist sehr leicht löslich in Schwefelkohlenstoff und scheidet sich beim Erkalten oder Verdunsten der dunkelrothbraunen Lösung in sechsseitigen braunen Krystallen ab. Der Schmelzpunkt ergab sich als Mittel aus mehreren Versuchen zu 275° (corrigirt), die geringste Verunreinigung von Oxychlorid erniedrigt denselben um beinahe 100°. Der Erstarrungspunkt war 270°, der Siedepunkt bei 759·5 mm Druck constant 346·7°. Die Dampfdichte im Schwefeldampf (440°) bestimmt war = 168·8, im Quecksilberdampf (350°) = 190·9. Die theoretische Dampfdichte ist 198·5, es tritt also beim Erhitzen von 350 auf 440° Dissociation ein. Es konnte auch durch directe Versuche das Zerfallen des Hexachlorids in Pentachlorid und freies Chlor nachgewiesen werden. *Wolframpentachlorid* $WoCl_5$ bildet sich bei der Destillation des Hexachlorids im Wasserstoffstrome. Gleichzeitig gebildete niedere Chloride können durch Sub

limation im Kohlensäurestrom entfernt werden. Es bildet glänzend schwarze, nadelförmige Krystalle, die ein grünes Pulver geben; sie sind aufserordentlich hygroscopisch, überziehen sich an der Luft sofort mit einer grünen metallisch glänzenden Schicht und decrepitiren nicht wie das Hexachlorid. Mit einer gröfseren Menge Wasser behandelt bildet sich eine olivengrüne Lösung; der gröfste Theil indessen wird sofort in blaues Oxyd und Salzsäure zersetzt. Schwefelkohlenstoff nimmt sehr geringe Mengen auf und bildet eine tiefblaue Lösung. Es schmilzt bei 248° und erstarrt bei 242°, der Siedepunkt ist 275·6°. Die Dampfdichte ergab sich zu 182·8 (im Quecksilberdampf), die für $WoCl_5$ berechnete ist 180·7. *Wolframtetrachlorid* $WoCl_4$ bildet den nicht flüchtigen Rückstand der bei der Darstellung des Pentachlorids zurückbleibt. Um es rein zu erhalten wird dieser Rückstand im Wasserstoff- oder Kohlensäurestrom (zweckmäfsig im Schwefelsäurebade) erhitzt, die überdestillirten flüchtigen Chloride wieder zurückgegossen und diese Operation einigemal wiederholt. Das Tetrachlorid bildet eine lose krystallinische Masse von graubrauner Farbe; es ist hygroskopisch, jedoch nicht in dem Grade, wie das Pentachlorid; mit Wasser bildet es theils braunes Oxyd und Salzsäure, theils eine grünlichbraune Lösung, welche allmählich braunes Oxyd absetzt. Es ist nicht schmelzbar und nicht flüchtig, beim Erhitzen bei Luftabschlufs zerfällt es in Pentachlorid und Dichlorid. Bei einer Temperatur, die in einem Bade von geschmolzenem Zink erreicht werden kann, wird es von Wasserstoff zu metallischem Wolfram reducirt, welches theils in metallischen Krusten auftritt, theils als schwarze zunderartige Masse, die an der Luft von selbst zu Wolframoxyd verbrennt. *Wolframdichlorid* $WoCl_2$ entsteht bei Reduction des Hexachlorids durch Wasserstoff bei höherer Temperatur (mäfsig erhitztes Zinkbad) in der Form hellgrauer leichter Krusten. Es bildet eine lose graue Masse ohne Glanz und krystallinische Structur. Es ist nicht luftbeständig, wird von Wasser

Wolframchloride.

in geringer Menge mit bräunlicher Farbe gelöst, während der gröfste Theil unter Wasserstoffentwicklung in braunes Oxyd ($WoΘ_2$) und Salzsäure zerfällt. Auf Salpetersäure wirkt es unter Ammoniumnitratbildung reducirend:



$$2\,WoCl_2 + HNΘ_3 + 3\,H_2Θ = 2\,WoO_3 + 4\,HCl + NH_3.$$

Wolframoxychloride. 3) Wolframoxychloride. Das prächtig rothe durchsichtige *Monoxychlorid* $WoCl_4Θ$, welches leicht in langen nadelförmigen Krystallen zu erhalten ist, wird am besten dargestellt, indem man den Dampf des Chlorids über erhitztes Oxyd oder Dioxychlorid leitet. Schmelzpunkt 210·4° (corrigirt), Erstarrungspunkt 206·7°, Siedepunkt 227·5°; die Farbe des Dampfes ist hellroth. Dampfdichte im Schwefeldampf (440°) bestimmt 171·5, im Quecksilberdampf (350°) 173·0. Theoretische Dampfdichte = 171. Durch wiederholte Destillation über erhitzte Kohle im Chlorstrom bildet sich Hexachlorid. In feuchter Luft überzieht es sich sofort mit gelbem Oxyd, während Salzsäure entweicht. *Wolframdioxychlorid* $WoCl_2Θ_2$ wird am besten durch Einwirkung von Chlor auf das braune Oxyd ($WoΘ_2$) dargestellt. Sublimirt bei mäfsigem Erhitzen ohne vorher zu schmelzen in hellgelben glänzenden vierseitigen Blättchen. Es zersetzt sich dabei theilweise in $WoΘ_3$ und Monoxychlorid. Eine Dampfdichtebestimmung im Schwefeldampf gelang nicht, da keine vollständige Verflüchtigung bei dieser Temperatur eintrat.

Wolframbromide. 4) Bromide des Wolframs. Läfst man Bromdampf mit Kohlensäure verdünnt auf rothglühendes Wolfram einwirken, so bildet sich kein Hexabromid, sondern *Pentabromid* $WoBr_5$. Dasselbe bildet dunkelbraune Dämpfe, die sich zu dunkelbraunen nadelförmigen Krystallen verdichten. Es schmilzt bei 276° (corrigirt) und erstarrt wieder bei 273°; der Siedepunkt ist 333°. In feuchter Luft und kaltem Wasser wird es sofort zersetzt unter Bildung von blauem Oxyd ($Wo_2Θ_5$) und Bromwasserstoff. Bei der Destillation bleibt ein Rückstand von niederen Bromiden während Brom frei wird. Beim Erhitzen im Wasserstoff

strom bildet sich leicht metallisches Wolfram. Bei der Temperatur, welche in einem Zinkchloridbade erreicht werden kann, hinterblieb ein blauschwarzer sammetartiger Rückstand, dessen Zusammensetzung der Formel $WoBr_2$ entsprach. Dies *Dibromid* verhält sich dem Dichlorid ganz analog und bildet auch beim Erhitzen im Salpetersäuredampf reichliche Mengen von Ammoniumsalz. 5) Wolframoxybromide. Das *Monoxybromid* $WoBr_4Θ$ bildet sich zugleich mit dem Dioxybromid bei der Einwirkung von Bromdämpfen auf eine erhitzte Mischung gleicher Theile von Wolfram und Wolframdioxyd. Es bildet braunschwarze glänzende Krystallnadeln, die durch vorsichtig geleitete Destillation von dem weniger flüchtigen Dioxybromid befreit werden können. Schmelzpunkt 277° (corrigirt), Siedepunkt 327°. Gegen Wasser und feuchte Luft verhält es sich wie das Monoxychlorid. *Wolframdioxybromid* $WoBr_2Θ_2$ bildet sich bei der Einwirkung von Bromdämpfen auf erhitztes Dioxyd oder von Wolframbromiddämpfen auf Wolframtrioxyd. In der Wärme schwarze prismatische Krystalle, die nach dem Erkalten durchsichtig hellroth sind und ein gelbes Pulver geben. Bei einer der Rothgluth nahen Temperatur sind sie flüchtig, unter theilweiser Zersetzung und Bildung von flüchtigem Monoxybromid und zurückbleibendem Oxyde. Kaltes Wasser bewirkt keine Zersetzung des Körpers. 6) Wolframjodid. Eine Verbindung WoJ_2 bildet sich beim Erhitzen von Jod mit Wolframdioxyd oder wenn Joddämpfe über rothglühendes Wolfram geleitet werden. Schuppig metallischgrüne Krystallnadeln, welche nicht unzersetzt flüchtig sind und von Wasser nicht angegriffen werden.

Wolfram-oxybromide. Wolfram-jodid.

R. J. Hodges (1) hat in Eisenerzen der Grafschaft Antrim (Irland) Vanadin aufgefunden.

Vanadin. Vorkommen.

(1) Chem. News 26, 238.

Tantal.

R. Hermann (1) hat Untersuchungen über die Verbindungen des Tantals mitgetheilt, in welchen Er nachzuweisen sucht, dafs aufser den Oxydationsstufen $Ta\Theta_2$ und $Ta_2\Theta_5$ noch solche von der Zusammensetzung $Ta\Theta$, $Ta_2\Theta_3$ und $Ta\Theta_3$ existiren. Das Atomgewicht des Tantals berechnet Er aus Berzelius' und Marignac's Analysen zu 176.

Quecksilber. Amalgame.

V. Colvin (2) bespricht die Natur der Amalgame und das Verhalten der verschiedenen Metalle zu Quecksilber.

Quecksilberdämpfe gegen Schwefel und Jod.

A. B. v. Schrötter (3) veröffentlicht Mittheilungen von Stokes über ein Mittel, die schädlichen Dämpfe des Quecksilbers zu beseitigen, welches sich auf die Versuche französischer Gelehrter (4) (nach Stokes waren es nur Wiederholungen holländischer Forscher) über die Beseitigung der giftigen Wirkungen der Quecksilberdämpfe auf Pflanzen durch Schwefel gründet. Diese Mittheilungen haben Schrötter veranlafst, zu untersuchen, wie Schwefel sich im Vacuum des Barometers, also in einem mit Quecksilberdämpfen gesättigten Raume verhält. Es wurden dazu einige Stücke davon in das Vacuum einer Barometerröhre von etwa 1·8 cm Weite gebracht. Schon nach einigen Stunden bildete sich schwarzes Quecksilbersulfid, das sich am Rande des Quecksilbers und etwas darüber ringförmig ansetzte und nach einigen Tagen zeigte sich auch ein rother Beschlag von Zinnober, so dafs nach etwa vier Wochen die Röhre bis zu einer Höhe von circa 35 mm mit einem rothen und stellenweise beigemengtem schwarzem Körper überzogen war. Dieser Versuch wurde im diffusen Tageslichte bei einer Temperatur nicht über 26° angestellt. Bei weiteren Untersuchungen stellte es sich heraus, dafs auch in einem mit Luft gefüllten Rohre dieselben

(1) J. pr. Chem. [2] 5, 66. — (2) Chem. News 25, 302. — (3) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 66, 79. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1871, 1127.

Erscheinungen eintraten und dafs zur Bildung von Zinnober Mitwirkung des Lichtes nothwendig ist. Es wird hierbei nicht das schwarze Sulfid in rothes verwandelt, da ein Stück desselben dem Sonnenlichte ausgesetzt sich nicht veränderte, sondern der Zinnober entsteht erst neu aus Schwefel- und Quecksilberdämpfen. Um den Absatz des schwarzen Schwefelquecksilbers an das Glasrohr zu verhüten, ist es nothwendig, den Schwefel über dem Quecksilber an einem Platindraht aufzuhängen. Der Schwefel färbt sich dann grau, zuletzt schwarz, während die Glasröhre ringförmig an der Stelle, an welcher der Schwefel hängt, sich mit Zinnober überzieht, dem kein schwarzes Sulfid beigemengt ist. Auch wenn man Quecksilber neben Schwefel unter eine Glocke bringt, wird letzterer schwarz, ohne dafs ersteres eine Veränderung erleidet. Schrötter schliefst daraus, dafs die Glocke jedenfalls mit Quecksilberdämpfen gefüllt sei, welche nach und nach vom Schwefel absorbirt werden. Schrötter untersuchte ferner, wie sich Jod gegen Quecksilber und Schwefel verhält, wenn diese drei Körper in abgesonderten Schalen unter eine Glocke gebracht werden. Es überzog sich dann das Quecksilber schon in sehr kurzer Zeit mit einem dunkelvioletten Körper, der nach und nach, wenigstens an der Oberfläche, vollständig in das rothe Quecksilberjodid überging. Der Schwefel blieb hierbei ganz unverändert und hatte auch nach Wochen kein Jod aufgenommen. Es hatten sich also die Joddämpfe sofort mit denen des Quecksilbers vereinigt, so dafs in der Glocke gar keine Quecksilberdämpfe vorhanden waren. Das gleiche fand statt, als um die Verdunstung des Jods zu verzögern eine gesättigte Lösung von Jod in Jodkalium unter die Glocke gebracht wurde.

Quecksilberdämpfe gegen Schwefel und Jod.

Uebergang von Calomel in Sublimat.

G. Vulpius (1) hat Versuche über die Sublimatbildung aus Calomel beim Aufbewahren in Mischungen an-

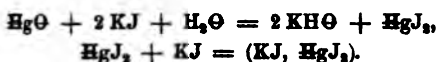
(1) N. Jahrb. Pharm. **26**, 19.

Uebergang von Calomel in Sublimat. gestellt. Es bildet sich in 24 Stunden kein Sublimat in Mischungen von Calomel mit Sacharum album, Sacharum lactis, Magnesia usta, Magnesia hydrico-carbonica und Natrium dicarbonicum. Es findet auch nach drei Monaten keine solche Bildung statt in Gemengen des Calomels mit Magnesia usta, Magnesia hydrico-carbonica und einem beliebigen Zucker. Spuren, jedoch bedeutungslose, von Sublimat bilden sich im Verlauf dreier Monate in einem Gemenge von Calomel, Natrium dicarbonicum und Milchzucker. Erhebliche Mengen von Sublimat entstehen in gleicher Zeit in einer Mischung von Calomel, Natrium dicarbonicum und Rohrzucker, also bedingt durch Feuchtwerden. Bei der Digestion mit Wasser entsteht Sublimat nur in solchen Calomelpulvern, welche gebrannte Magnesia oder doppelt-kohlens. Natron enthalten. Chlorwasserstoffsäure wirkt nicht begünstigend auf die Sublimatbildung, ebenso nicht Pepsin, im Gegentheil bringt dieses Sublimat, wo es in geringen Mengen auftritt, in unlösliche Form. Eine Lösung von $^1/_{10000}$ Sublimatgehalt war z. B. nach einstündiger Digestion mit Pepsinlösung und Filtriren frei von Sublimat. Für die pharmaceutische Praxis ergiebt sich somit das Endresultat, dafs es nicht statthaft ist, Calomelpulver, welche doppelt-kohlens. Natron und Rohrzucker enthalten, vorräthig zu bereiten, dafs aber gegen das Vorräthighalten aller anderen angeführten Mischungen auch nicht das mindeste Bedenken obwalten kann.

Oxydation von Quecksilber. Nach W. Kirchmann (1) wird Quecksilber von übermangans. Kalilösung, kalt damit geschüttelt, in Quecksilberoxydul, heifs damit ebenso behandelt, in Quecksilberoxyd verwandelt.

Quecksilberoxyd gegen Jodkalium. Nach C. Jehn (2) ist Quecksilberoxyd in Jodkaliumlösung vollständig löslich. Der Vorgang ist nach Ihm folgender :

(1) Arch. Pharm. [2] 150, 208. — (2) Arch. Pharm. [3] 1, 97.



$$HgO + 2KJ + H_2O = 2KHO + HgJ_2,$$
$$HgJ_2 + KJ = (KJ, HgJ_2).$$

Silber. Darstellung von reinem Silber.

Gräger (1) stellt auf die Weise reines Silber aus einer Legirung dieses Metalles mit Kupfer dar, dafs Er in Salpetersäure löst, auf etwa 70° erwärmt und dann so lange kohlensauren Kalk (Schlämmkreide) zusetzt, als noch ein Aufbrausen stattfindet. Es ist dann alles Kupfer gefällt und nur noch das Silber neben salpeters. Kalk in Lösung. Man fällt entweder diese Lösung mit kohlens. Natron, glüht den Rückstand und zieht dann mit Salzsäure aus, wobei das Silber metallisch zurückbleibt, oder man digerirt mit oxals. Silber. Es wird dann der Kalk abgechieden und in Lösung ist reines Silbernitrat.

Zur Darstellung von reinem Silber aus Silberrückständen versetzt J. Krüger (2) mit einer beliebigen Menge Phosphoräther und schüttelt wiederholt durch. Alles Silber ist dann in dem entstandenen schwarzen Niederschlage enthalten. Derselbe wird abfiltrirt, gewaschen und getrocknet, oder noch feucht in einer Porcellanschale mit Aetzkalilauge gekocht, wobei reines metallisches Silber zurückbleibt. Will man einen festen Regulus haben, so schmilzt man reine Pottasche in einem Tiegel und setzt nach und nach den getrockneten Niederschlag der geschmolzenen Masse zu.

Fällt man aus Silbernitratlösung das Silber durch Kupfer, so ist ersteres, nach A. Tribe (3), immer kupferhaltig, wenn die Lösung (wie gewöhnlich) Luft absorbirt enthielt. Verdrängt man dagegen die Luft durch Kohlensäure, so ist der Kupfergehalt nur äufserst gering.

Reduction von Silbersalzen.

B. Renault (4) benutzt die bekannte Eigenschaft des Wasserstoffs, Silbersalze zu reduciren, zur Reproduction von Zeichnungen. Chlor-, Brom-, Jod-, Cyan- und Schwe-

(1) Dingl. pol. J. 203, 111 und 292; Monit. scientif. [3] 2, 352. — (2) Dingl. pol. J. 206, 243. — (3) Chem. News 26, 135. — (4) Compt. rend. 74, 984; Dingl. pol. J. 204, 228.

felcyansilber werden nicht reducirt. Anstatt Wasserstoff kann auch Stickgas oder Kohlensäuregas angewandt werden, welche über Phosphorstücke geleitet wurden. 10 l Kohlensäure nahmen bei 4°, 15° und 17° annähernd 0·8, 1·1 und 1·2 mg Phosphor auf.

Gold. Vorkommen.

E. Sonstadt (1) hat Gold im Seewasser aufgefunden. In einer Tonne ist weniger als ein Gran enthalten.

Reinigung.

Um geringe Mengen fremder Metalle aus Gold (welches durch diese brüchig wird) zu entfernen, schlägt W. Chandler Roberts (2) vor, durch das geschmolzene Gold Chlor hindurchzuleiten.

Verschiedene Zustände des Goldes.

W. Stein (3) bespricht in einer Abhandlung über die Molekular- und Körperfarben der Metalle die verschiedenen (von allotropen Modificationen zu unterscheidenden) Zustände, in welchen das Gold vorkommen kann. Er unterscheidet *gewöhnliches, dichroïtisches* und *molekulares* Gold. Den Dichroïsmus des Goldes kann man an Goldplättchen, welche nach Ehrenberg nicht über $^1/_{2000}$ Linie dick sein dürfen, beobachten. Solche Plättchen, deren Oberflächenfarbe ein röthliches Gelb ist, lassen blaues Licht durch sich hindurchgehen. Auch durch ein Reductionsmittel, welches selbst auf die Farbe des Niederschlages nicht verändernd einwirkt, kann man aus angemessen verdünnten Goldlösungen einen Goldniederschlag in zusammenhängenden Schichten an den Wandungen des Glases erhalten, welcher den Dichroïsmus rein zeigt. Das durchgehende Licht ist dann indigblau, das reflectirte zeigt die reine Oberflächenfarbe des Goldes. Ebenso wie der Dichroïsmus des Goldes an eine bestimmte Kleinheit des Durchmessers der Goldschicht gebunden ist, hat derselbe auch eine untere Grenze, d. h. er verschwindet bei einer gewissen Kleinheit der Moleküle. Stein nennt in diesem

(1) Chem. News **26**, 159. — (2) Am. Chemist 1872, **3**, 47. — (3) J. pr. Chem. [2] **6**, 172.

Falle das Gold molekulares Gold. Solches Gold läfst sich in allen den Niederschlägen vermuthen, in welchen eine wahrnehmbare Beimischung von Roth sich zeigt. Man erhält es auf nassem Wege von schönster Purpurfarbe, wenn man schweflige Säure zu einer so verdünnten Goldlösung setzt, dafs die schweflige Säure erst nach wochenlangem Stehen darauf einwirkt.

Löslichkeit. A. H. Allen (1) fand, dafs Gold beim Erwärmen mit festem übermangans. Kali und concentrirter Schwefelsäure sich reichlich löst. Wendet man hierbei statt Schwefelsäure Salpetersäure an, so löst sich nur eine Spur Gold. Platin wird unter denselben Umständen nicht gelöst. Gmelin giebt an, dafs schwefels. Goldoxyd durch Verdünnen mit Wasser vollständig zersetzt werde, unter Abscheidung von Goldoxyd. Allen hat sich durch directe Versuche (Lösen von reinem Goldoxyd in Schwefelsäure) überzeugt, dafs diefs nicht richtig; es tritt immer nur eine ziemlich geringe Abscheidung von Goldoxyd ein, welche niemals vollständig ist. Auch beim Lösen von Gold in einem Gemisch von concentrirter Schwefel- und Salpetersäure entsteht, entgegen Reynolds und Spiller (2), schwefels. Goldoxyd. Dafs hier beim Verdünnen mit Wasser ein Niederschlag entsteht, rührt von der reducirenden Eigenschaft der gebildeten salpetrigen Säure her; versetzt man das zur Verdünnung anzuwendende Wasser mit Kaliumpermanganat (zur Oxydation der salpetrigen Säure), so entsteht kein Niederschlag. Dasselbe ist der Fall, wenn man die Lösung vor dem Verdünnen mit etwas Ammoniumsulfat kocht. Fügt man nach dem Verdünnen zu der klaren Flüssigkeit einige Tropfen rauchende Salpetersäure, so erfolgt sofort ein Niederschlag. Setzt man zu Lösungen von Goldsulfat Natrium, Ammonium oder Mangansulfat, so ist sie beständiger. Bestimmte Doppelsalze konnten nicht erhalten werden.

(1) Chem. News **25**, 85. — (2) Jahresber. f. 1864, 286.

Goldchlorür.

Berzelius hatte früher angegeben, dafs man zur Darstellung von Goldchlorür Goldchlorid in einer offenen Porcellanschale unter Umrühren auf 180° bis 200° erhitzen solle, während Muspratt eine Temperatur von 150° vorschreibt. G. Leuchs (1) hat (bei Verarbeitung von je 400 bis 500 g Goldchlorid) gefunden, dafs bei 150° wenig Chlor, aber immerwährend entwickelt wird, bis nur noch metallisches Gold zurückbleibt. Zuerst entsteht ein schmutzig grünlicher Körper, aber niemals ein hellgelber. Erhitzt man dagegen das Sandbad auf 180 bis 200° und sorgt dafür, dafs durch Umwenden und Reiben mit dem Pistill stets neue Mengen Chlorid an die Wandungen der Schale kommen und Klümpchen zertheilt werden, so entwickelt sich sehr rasch Chlor, das flüssig gewordene rothe Chlorid wird zunächst braunroth, dann schmutzig braun, gelbbraun und trocken, nach weiterem Erhitzen grünlich und schliefslich rein gelb. Im Anfange kann die Temperatur des Sandbades auch auf 230 bis 300° gesteigert werden. Das Goldchlorür zerfällt mit Wasser nach und nach in Gold und Goldchlorid ($3 AuCl = 2 Au + AuCl_3$) und zwar desto rascher, je wärmer das Wasser ist. Wasser von 2° kann dagegen mehrere Minuten über Goldchlorür stehen, ohne dafs Chlorid in Lösung geht, vorausgesetzt, dafs es nicht an und für sich chloridhaltig ist. Durch Anwendung dieser Beobachtung ergab sich, dafs bei 170 bis 200° dargestelltes Chlorür, wenn es rein gelblichweifs, kein Chlorid enthielt, während noch grünliches das Wasser sofort gelb färbte. Dasselbe fand bei dem schmutzig grünlichen (bei 150°) erhaltenen Product statt. Die Erscheinung, dafs bei 150° stets chloridhaltiges Product oder wenn lange genug erhitzt, stets metallisches Gold erhalten wird, erklärt Leuchs durch die lange fortdauernde Einwirkung des Feuchtigkeitsgehaltes der Atmosphäre. Dieser Feuchtig

(1) J. pr. Chem. [2] 6, 156; Dingl. pol. J. 206, 463.

keitsgehalt ist auch bei Anwendung von 200°, wenn auch viel weniger bemerkbar; er bewirkt ein theilweises Zerfallen des Chlorürs in metallisches Gold und Chlorid, ersteres wird von neuem zersetzt und so fort, bis schliefslich nur noch metallisches Gold übrig bleibt.

Schwefel gegen Gold und Silber.

Läfst man geschmolzenen Schwefel auf eine ebenfalls geschmolzene Legirung von Gold und Silber einwirken, so bildet sich, nach P. Muir (1), eine Verbindung von Schwefelgold und Schwefelsilber von der Formel $2 Au_2S_3 + 5 Ag_2S$. Dieselbe ist dunkelgrau, ziemlich hart und gewissen Varietäten von natürlichem Schwefelantimon (Grauantimonerz, Antimonglanz) sehr ähnlich. Sie hat krystallinische Textur, ist sehr spröde und hat ein spec. Gew. = 8·159. Durch Erhitzen in einem Luftstrom wird sie nicht zersetzt, beim Schmelzen mit kohlens. Natron bildet sich Schwefelnatrium und eine Legirung von Gold und Silber, concentrirte Salpetersäure extrahirt fast, heifse concentrirte Schwefelsäure alles Silber unter Zurücklassung von metallischem Gold. — Das bei der Bildung dieser Verbindung übrig gebliebene Gold hatte einen Feingehalt von 654 bis 812 Tausenteln.

Goldpurpur.

H. Debray (2) betrachtet den Goldpurpur als einen durch sehr zertheiltes Gold gefärbten Zinnsäure- (oder Metazinnsäure)-Lack; der Farbstoff ist alsdann in seinem gewöhnlichen Lösungsmittel, dem Quecksilber (dieses entzieht bekanntlich dem Goldpurpur kein Gold), unlöslich geworden, wie bei der gewöhnlichen Färberei die ächten Farben in Folge ihrer Verbindung mit der Faser des Gewebes oder mit den Beizen, der Einwirkung des Wassers widerstehen. Zum Beweis führt Debray folgende Versuche an. Man versetzt eine Lösung von Zinnchlorid mit einer Lösung von essigs. Natron, kocht, fügt etwas Gold-

(1) Chem. News **25**, 265; Dingl. pol. J. **205**, 540. — (2) Compt. rend. **75**, 1025; Chem. News **26**, 284; Dingl. pol. J. **206**, 292; im Ausz. Monit. scientif. [3] **2**, 1007.

Goldpurpur. chlorid und hernach etwas oxals. Kali hinzu. Das Gold wird sofort reducirt und verleiht dem sich ausscheidenden Zinnoxyd die gewöhnliche Farbe des Goldpurpurs. Das gleiche Resultat erhält man, wenn statt einer Zinnlösung eine solche von Thonerde angewandt wird : die gallertförmig sich ausscheidende Thonerde hat auch die Farbe des Goldpurpurs. Aus beiden Lacken wurde auch durch stundenlanges Schütteln mit Quecksilber kein Gold extrahirt. Bekanntlich löst sich Goldpurpur in Ammoniak. Aber auch Zinnoxyd ist, wenn es im feuchten Zustande, in diesem Reagens löslich und verliert diese Löslichkeit unter denselben Einflüssen (höhere Temperatur, Austrocknen), welche auch den Goldpurpur unlöslich machen. Aufserdem ist zu bemerken, dafs die bei auffallendem Lichte stets trüb erscheinende Lösung des Goldpurpurs langsam metallisches Gold absetzt, wogegen das Zinnoxyd fast völlig aufgelöst bleibt. Mercadieu hat früher beim Probiren der Edelmetalle einen dem Goldpurpur sehr ähnlichen Körper erhalten, indem er in heifser Salpetersäure Silber auflöste, welches ein wenig Zinn und Gold enthielt. Dieser Körper war aber in Ammoniak nicht löslich. Es rührt diefs nach Debray daher, dafs auch die so abgeschiedene Zinnsäure unlöslich ist. Wenn man aber die dreifache Legirung von Silber, Gold und Zinn bei gelinder Wärme behandelt, so erhält man einen purpurfarbigen, in Ammoniak löslichen Rückstand. Das unter diesen Bedingungen entstandene Zinnoxyd ist nämlich, wovon sich Debray überzeugte, in Ammoniak löslich.

Platin. Schmelzbarkeit. H. Violette (1) theilt mit, dafs Er in einem gewöhnlichen Ofenfeuer ohne Gebläse Platin geschmolzen habe. Er errichtete zur Seite eines Schornsteins von 30 m Höhe und 1·2 m Durchmesser, in welchen die Feuerkanäle von 8 Dampfkesselfeuerungen einmündeten, einen kleinen Ofen

(1) Compt. rend. 75, 1027; Dingl. pol. J. 206, 283.

von Mauerwerk, dessen äufseres Volumen etwa 1 cbm betrug; der Rost bestand aus beweglichen Eisenstäben und hatte eine quadratische Fläche von 0·3 m Seite. Die Capacität des Raumes betrug 45 l; der Fuchs, welcher die Verbindung mit dem erwähnten Schornsteine herstellte, hatte einen Querschnitt von 0·2 m Seitenlänge. Die Hitze in diesem Ofen war so stark, dafs gewöhnliche Tiegel schmolzen und selbst hessische Tiegel erweichten. Als Er in einen hessischen Tiegel einen aus Kohle gefertigten Tiegel einsetzte und 50 g Platin hineingab, war der hessische Tiegel zum Theil geschmolzen, der Kohlentiegel aber unversehrt geblieben; im Innern des letzteren zeigte sich das Platin vollständig zu einem Regulus zusammengeschmolzen. Schmelzbarkeit.

Dumas (1) bemerkt hierbei, ob das Platin nicht möglichen Falls Spuren von Kohlenstoff, Silicium oder Schwefel enthalten haben könne, Substanzen, die seinen Schmelzpunkt wesentlich erniedrigt haben würden.

E. Smith (2) stellt auf die Weise Platinmohr dar, dafs Er Kaliumplatinchlorid mit Wasserstoffgas reducirt, das Chlorkalium mit Wasser auszieht und den Rückstand bei einer 105° nicht übersteigenden Temperatur trocknet. Platinmohr.

Nach Mather (3) ist die Zusammensetzung des krystallisirten Platinchlorids aus wässeriger Lösung $PtCl_4 + 10\,H_2\Theta$, nach einer neueren Analyse von Bödecker (4) aber $PtCl_4 + 8\,H_2\Theta$. H. Lawrow (5) theilt mit, dafs nach Analysen von Protopopow die Zusammensetzung dieses Salzes, wie es beim Stehen einer wässerigen Platinchloridlösung im Exsiccator in grofsen prismatischen braunen Krystallen erhalten wird, $PtCl_4 + 10\,H_2\Theta$ ist. Es ist merkwürdig, dafs trotz des grofsen Wassergehaltes die Krystalle an der Luft sehr bald zerfliefsen. Krystallisirtes Platinchlorid.

(1) Compt. rend. 75, 1028. — (2) Am. Chemist 1872, 3, 291; Chem. News 26, 208. — (3) Sill. Am. J. 27, 262. — (4) Beziehungen zwischen Dichte und Zusammensetzung. — (5) Zeitschr. Chem. 1871, 615.

Platinbasen.

P. F. Cleve (1) hat Seine Untersuchungen über ammoniakalische Platinbasen, über die schon im vorigen Jahresbericht S. 349 berichtet, jetzt ausführlich veröffentlicht.

G. Saillard (2) hat aus dem Chlorhydrat der Base $P(C_2H_5O)_3C_7H_9N . PtCl_2$, welche in farblosen, prismatischen, in Alkohol leicht, in Wasser und Aether wenig löslichen Nadeln krystallisirt, durch Einwirkung von Kalihydrat das entsprechende Hydroxylderivat $P(C_2H_5O)_3C_7H_9 . Pt(OH)_2$ dargestellt.

Phosphorplatinverbindungen.

Schützenberger (3) hat Seine Untersuchung über Phosphorplatinverbindungen, über welche schon Jahresber. f. 1870, 384 berichtet, ausführlich veröffentlicht.

Palladium. Palladiumwasserstoff.

Lisenko (4) hat den Wassergehalt im Palladiumwasserstoff bestimmt. Das angewandte Palladium hatte ein spec. Gew. von 12·104. Dünne Blättchen desselben wurden in mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser durch 2 bis 4 Bunsen'sche Elemente mit Wasserstoff beladen, bis sich an der Oberfläche Bläschen zu zeigen begannen. Zur Wasserstoffbestimmung wurde der Palladiumwasserstoff dann mit einer Lösung von reinem schwefels. Eisenoxyd gekocht und das gebildete Oxydulsalz durch Titration mit Chamäleonlösung bestimmt. Nach zwei Versuchen absorbirte 1 Volum Palladium 854·4, nach zwei andern 848·16, resp. 856·3 Vol. Wasserstoff. Nach Graham absorbirt 1 Vol. Palladium 867·13 bis 982·14 Vol. Wasserstoff. Dieser Unterschied erklärt sich entweder durch die Dicke der angewandten Palladiumblättchen, durch deren Unreinheit oder dadurch, daſs Eisenoxydsalz dem Palladiumwasserstoff nicht allen Wasserstoff zu entziehen vermag.

(1) Kongl. Svenska Vetenskaps-Akad. Handl. X, Nr. 9, 3; im Ausz. Bull. soc. chim. [2] 17, 482. — (2) Compt. rend. 74, 1526. — (3) Bull. soc. chim. [2] 17, 482. Die Untersuchung wurde in Gemeinschaft mit Fontaine fortgesetzt. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 29.

Organische Chemie.

M. Saytzeff (1) hat Seine (2) Untersuchung über das Verhalten einiger Kohlenstoffverbindungen gegen den von Palladium absorbirten Wasserstoff fortgesetzt. Die Versuche wurden in der Art angestellt, dafs entweder die mit Palladiummohr innig gemengten trockenen Substanzen im Wasserstoffstrom erwärmt wurden, oder dafs die Dämpfe der flüchtigen Substanzen über mit Wasserstoff gesättigten Palladiummohr geleitet, oder dafs Palladiumplatten in die wässerige oder alkoholische Lösung der Substanzen eingesenkt wurden. Es gelang jedoch nicht, auf diese Weise *Essigsäure*, *Benzoësäure*, *Diglycolsäure*, *Milchsäure*, *Oxalsäureäther*, *Phenol* und *Trinitrophenol* zu reduciren. Dagegen erhielt Saytzeff durch Destilliren einer alkoholischen Lösung von (mit Wasserdämpfen flüchtigem) *Nitrophenol* über Palladiummohr, längeres Ueberleiten von Wasserstoff über den erwärmten Destillationsrückstand, Ausziehen mit Alkohol und Sublimiren des Abdampfrückstandes (nicht ganz reines) *Amidophenol* von den Eigenschaften des aus Nitrophenol mittelst Zinn und Salzsäure

Allgemeines. Organische Verbindungen gegen Palladiumwasserstoff.

(1) J. pr. Chem. [2] 6, 128. — (2) Jahresber. f. 1871, 203.

dargestellten Amidophenols. Bei allmäligem Eingiefsen von nach Kolbe (1) dargestelltem *Nitrocarbol* (Nitromethan) $CH_3 . NO_2$ in einen mit Wasserstoff gefüllten und mit getrocknetem Wasserstoff-Palladiummohr beschickten, auf 60 bis 70° erhitzten Kolben entwickelte sich sofort *Methylamin*.

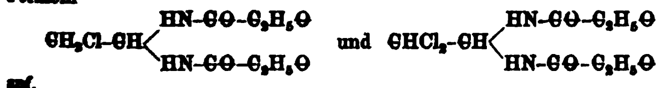
Cyanverbindungen. Blausäure gegen Chlor und Brom.

C. Bischoff (2) hat Seine (3) Untersuchung über das Verhalten der Blausäure gegen Chlor und Brom fortgesetzt. Beim Einleiten von Chlor in eine kalt gehaltene alkoholische Lösung von Blausäure oder Cyanquecksilber entstehen zwei Verbindungen : $C_8H_{15}ClN_2O_4$ und $C_8H_{14}Cl_2N_2O_4$. Die Bedingungen, unter welchen das einemal die Verbindung $C_8H_{15}ClN_2O_4$, das anderemal $C_8H_{14}Cl_2N_2O_4$ erhalten wird, konnten nicht mit Sicherheit ermittelt werden, doch erhielt Bischoff fast stets bei Anwendung von alkoholischer Blausäure den Monochlorkörper, während der andere sich leichter in alkoholischer Cyanquecksilberlösung bildete. Niemals bildeten sich beide Körper gleichzeitig. Die Monochlorverbindung $C_8H_{15}ClN_2O_4$ ist dem von Stenhouse (4) beschriebenen Dichlorkörper $C_8H_{14}Cl_2N_2O_4$ sehr ähnlich, doch krystallsirt sie in schöneren längeren weicheren Nadeln. Sie ist leicht löslich in Aether und Alkohol, aus dem sie durch Wasser ausgefällt wird. Die heifs gesättigte Lösung in Alkohol trübt sich auf Zusatz von kochendem Wasser milchig und beim Erkalten scheidet sie sich in langen Nadeln aus. Sie schmilzt unter theilweiser Sublimation bei 147°. Wird dieser Körper mit Kalilauge oder Barytwasser gekocht, so entsteht Chlormetall, kohlens. Salz, Alkohol und Ammoniak. Concentrirte Schwefelsäure wirkt beim Erhitzen ähnlich ein. Beim Erhitzen mit alkoholischem

(1) Dieser Bericht S. 296. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 80 — (3) Jahresber. f. 1870, 399. — (4) Ann. Chem. Pharm. **80**, 93.

Ammoniak auf 150⁰ entstehen nicht näher untersuchte organische Basen. Wird er in zugeschmolzenen Röhren 24 Stunden lang mit Salzsäure bei 100⁰ digerirt, so entsteht Kohlensäure, Chloräthyl und ein chlorhaltiges Product, das Bischoff nach dem ungefähren Siedepunkt, dem Geschmack und der Leichtigkeit, mit der es durch Salpetersäure in Oxalsäure verwandelt wird, für ein Gemenge von Chlorhydrin mit anderen Glycolverbindungen erklärt (1). Versuche, die entsprechenden Körper in anderen Reihen zu erhalten, blieben erfolglos. In der Methylreihe entstanden gechlorte Acetone und Methylurethan. In der Amylreihe entstand Amylurethan, ohne dafs das Chlor wesentlich auf den Alkohol selbst gewirkt hätte. — Läfst man von einer alkoholischen Lösung von Blausäure Brom absorbiren, bis die Lösung durch einen Ueberschufs von Brom braun gefärbt erscheint, und erwärmt dann gelinde, so entweicht unter heftiger Reaction Bromdampf und Bromcyan, während Bromammonium sich ausscheidet. Versetzt man darauf mit Wasser, so fällt ein dunkelbraunes Oel, aus dem sich beim Stehen an der Luft oder durch Behandlung mit Natronlauge oder Wasser die entstandenen Bromverbindungen ausscheiden. Nur einmal erhielt Bischoff die Monobromverbindung $C_8H_{15}BrN_2O_4$, welche bei 142⁰ schmilzt und in längeren Nadeln krystallisirt als die gewöhnlich entstehende Dibromverbindung $C_8H_{14}Br_2N_2O_4$, die bei 115 bis 116⁰ schmilzt und aus Aether in langen Nadeln krystallisirt. Weder die Chlor- noch die Bromverbindungen wurden durch Wasserstoff im status nascendi verändert. Eine entsprechende Jodverbindung konnte nicht erhalten werden. Blausäure gegen Chlor und Brom.

(1) Bischoff stellt hierauf gestützt für diese Verbindungen die Formeln



$$CH_2Cl\text{-}CH\left\langle\begin{matrix}HN\text{-}CO\text{-}C_2H_5O\\HN\text{-}CO\text{-}C_2H_5O\end{matrix}\right. \quad \text{und} \quad CHCl_2\text{-}CH\left\langle\begin{matrix}HN\text{-}CO\text{-}C_2H_5O\\HN\text{-}CO\text{-}C_2H_5O\end{matrix}\right.$$

auf.

Ferridcyankalium.

F. Rhien (1) hat das Verfahren von A. und C. Walter (2) zur Darstellung von Ferridcyankalium dahin modificirt, dafs Er zu der kalten, mit roher Salzsäure im Ueberschusse versetzten Auflösung von Ferrocyankalium eine klare Chlorkalklösung setzt, den Ueberschufs der Salzsäure mit Kreide neutralisirt und zur Krystallisation verdampft.

Cyanquecksilber.

A. Lielegg (3) beschreibt unter Beigabe einer Zeichnung einen Apparat zur Darstellung von Cyanquecksilber durch Einleiten von gasförmiger Blausäure in Wasser, in dem Quecksilberoxyd aufgeschlämmt ist. Die beschriebene Vorrichtung hat den Vortheil, dafs der Arbeitende möglichst wenig von den Blausäuredämpfen belästigt wird.

Isocyanursäure.

A. Steiner (4) theilte eine Untersuchung über die Isocyanursäure mit. Durch den galvanischen Strom wird isocyanurs. Kalium vollständig in Kohlensäure, Cyan, Ammoniak und salpeters. Kalium gespalten, indem dabei nur sehr geringe Mengen eines durch Kalilauge unabsorbirbaren Gases auftreten und sich am + Pol (aufser viel Cyan und Kohlensäure) die von Emmerling und Jacobsen (5) näher untersuchte *Azulminsäure* abscheidet. — Bei Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Isocyanursäure entsteht schon in der Kälte viel Cyan, später entweicht Kohlensäure. Der Rückstand enthält viel Salmiak und nach nicht zu langer Einwirkung des Wasserstoffs scheidet sich oxals. Zinn ab. Methylamin bildet sich dabei nicht. — Concentrirte wässerige Salzsäure zerlegt die Isocyanursäure nach längerem Kochen vollständig in Kohlensäure, Ammo-

(1) Dingl. pol. J. **206**, 151; N. Rep. Pharm. **21**, 505. — (2) A. und C. Walter empfahlen, in die nahezu siedende Auflösung des Ferrocyankaliums trockenen Chlorkalk bis zum Aufhören der Eisenchlorid-reaction einzutragen, rasch zu filtriren, das Filtrat durch Zusatz v. kohlens. Kalium schwach alkalisch zu machen und dann zur Krystallisation einzudampfen. — (3) Dingl. pol. J. **206**, 148. — (4) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1872, 381. — (5) Jahresber. f. 1871, 739.

niak und Oxalsäure; gasförmige Salzsäure wirkt in gleicher Weise. — Concentrirte wässerige Alkalien bewirken dieselbe Zersetzung wie Salzsäure, doch schwieriger. Ebenso wirken auch Bleihyperoxyd und übermangans. Kalium. *Isocyanurs. Zink* $(C_3H_2N_3O_3)_2Zn + 5H_2O$, erhalten durch Sättigen der Säure mit Zinkoxyd, krystallisirt aus der wässerigen Lösung in langen Nadeln, die auch in warmem Alkohol leicht löslich sind. Das *Magnesiumsalz* $(C_3H_2N_3O_3)_2Mg + 5H_2O$ krystallisirt in Nadeln und ist in Alkohol löslich. Das durch Sättigen der Säure mit Kupferoxyd dargestellte *Kupfersalz* $(C_3H_2N_3O_3)_2Cu + 4H_2O$ krystallisirt aus concentrirter wässeriger Lösung in Nadeln, aus verdünnterer in gut ausgebildeten smaragdgrünen Rhomben, die an der Luft verwittern. Salpeters. Quecksilberoxydul giebt mit überschüssiger Isocyanursäure ein in Nadeln sich absetzendes *Quecksilbersalz*, das Krystallwasser enthält und sich schon in gelinder Wärme unter Abscheidung von Quecksilber zersetzt. Mit salpeters. Quecksilberoxyd liefert Isocyanursäure eine durchsichtige Gallerte, aus der sich in der Kälte nach einiger Zeit, rascher beim Erwärmen das Salz $(C_3H_2N_3O_3)_2Hg$ als krystallinisches Pulver abscheidet, das kein Krystallwasser enthält. Ein basisches Quecksilberoxydsalz $(C_3H_2N_3O_3)_2Hg + HgO$ entsteht beim Digeriren der Säure mit frisch gefälltem Quecksilberoxyd; es ist wasserfrei, unlöslich und wird in der Wärme nicht zersetzt. Das *Bleisalz* $(C_3H_2N_3O_3)_2Pb + 2H_2O$ krystallisirt in langen breiten Nadeln, die sich schwer in kaltem Wasser, leicht in warmem lösen. Das *Mangansalz* krystallisirt schwer und scheidet sich meistens als harte, in Wasser leicht lösliche Krusten ab. Isocyanursäure löst Eisenoxydhydrat zu einer blutrothen Flüssigkeit, die beim Verdampfen das *Eisenoxydsalz* als Syrup hinterläfst. Durch Vermischen seiner alkoholischen Lösung mit viel Aether wird es als braunes Pulver erhalten, das sich an der Luft äufserst rasch zersetzt und dann in Wasser unlöslich ist. Alle Salze der Isocyanursäure, besonders diejenigen mit schweren Metallen, verpuffen

Isocyanursäure.

beim Erhitzen heftig. Die Angabe von Schischkoff(1), dafs beim Behandeln des mit Weingeist übergossenen isocyanurs. Kaliums mit Chlorwasserstoff ein Aether gebildet werde, fand Steiner nicht bestätigt. Eben so wenig giebt das Silbersalz bei Einwirkung von Jodäthyl einen Aether.

Isocyanat und Isocyanurat des Benzyls. Erhitzt man, nach E. Letts (2), trockenes Silbercyanat (100 g) mit Benzylchlorid (70 g), so entsteht als Hauptproduct der Reaction Benzylisocyanurat neben wenig Benzylisocyanat (7 bis 8 g). Letzteres konnte durch fractionirte Destillation nicht von beigemengtem Benzylchlorid getrennt werden. Es wurde als farblose, zwischen 175 und 200° siedende, durchdringend riechende Flüssigkeit erhalten, deren Dämpfe die Augen heftig reizen. Beim Fractioniren ging es allmälig in einen krystallinischen Körper, wahrscheinlich Isocyanurat, über. Das durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigte Benzylisocyanurat $(G_7H_7)_3(CO)_3N_3$ krystallisirt in aufserordentlich leichten seideglänzenden Nadeln, die sich nicht in Wasser, schwierig in Aether, leichter in erwärmtem Alkohol lösen. Es schmilzt bei 157° und siedet bei einer 320° übersteigenden Temperatur. Beim Schmelzen mit Alkali liefert das Benzylisocyanurat Kohlensäure und Benzylamin. Es scheint mit dem von Cannizzaro (3) durch Einwirkung von Cyanchlorid auf Benzylalkohol erhaltenen Körper identisch zu sein. — Wird das Benzylisocyanat mit alkoholischem Ammoniak versetzt, so entsteht unter Wärmeentbindung *Monobenzylharnstoff* $CO . N_2H_3(G_7H_7)$, den man durch Kochen seiner mit etwas Wasser versetzten alkoholischen Lösung von beigemengtem Benzylchlorid befreit. Er krystallisirt in weifsen Nadeln, ist fast unlöslich in kaltem, etwas löslicher in heifsem Wasser, sehr löslich in Alkohol. Er verbindet sich nicht mit Salpetersäure nnd liefert mit Salzsäure und Platin-

(1) Jahresber. f. 1855, 453. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 90; Chem. Soc. J. [2] 10, 446. — (3) Jahresber. f. 1871, 462.

chlorid einen unlöslichen Niederschlag. Schmelzp. 144°. — Erhitzt man Benzylisocyanat mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren mehrere Stunden lang im Wasserbade, so entsteht Kohlensäure und *Dibenzylharnstoff* $CO . N_2H_2(C_7H_7)_2$, der mit dem von Cannizzaro durch Erhitzen von Monobenzylharnstoff dargestellten Körper identisch ist. Er ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol, aus dem er in weifsen Nadeln krystallisirt. Er bildet ein schwerlösliches Platinsalz, dagegen konnten feste Verbindungen mit Salzsäure und Salpetersäure nicht erhalten werden. Schmelzp. 167°. — *Phenylbenzylharnstoff* $CO . N_2H_2(C_6H_5)(C_7H_7)$ bildet sich beim Uebergiefsen von Benzylisocyanat mit Anilin. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bildet er weifse, in Wasser und Salzsäure unlösliche, in Alkohol leicht lösliche Nadeln, die bei 168° schmelzen. Er liefert kein krystallisirbares Nitrat, aber ein unlösliches Platinsalz. Beim Erhitzen zersetzt er sich, indem alsbald der Geruch des Benzylisocyanats auftritt. Isocyanat und Isocyanurat des Benzyls.

Kohlenwasserstoffe und Alkohole der Fettreihe.

J. Biel (1) machte Vorschläge bezüglich der Nomenclatur isomerer Alkoholradicale, die Er durch Vorsetzung von α-, β-, γ- u. s. w. unterscheidet. Nomenclatur der Alkoholradicale.

A. Popoff und Th. Zincke (2) theilten eine Untersuchung mit über die Bestimmung der Constitution von Alkoholradicalen durch Oxydation aromatischer Kohlenwasserstoffe. — Bei der Oxydation aromatischer Kohlenwasserstoffe mit Seitenketten entstehen Carbonsäuren des Benzols, wobei das mit dem Benzolkern direct verbundene Kohlenstoffatom mit dem Benzolkern vereinigt bleibt. Es scheint wahrscheinlich, dafs die Oxydation an *diesem* Alkoholradicale, Bestimmung der Constitution.

(1) Russ. pharm. Zeitschr. 1872, 140. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 72, 384; Bull. soc. chim. (2) 17, 500.

Kohlenstoffatom und nicht etwa am Ende der Seitenkette (1) beginnt, dafs hierdurch eine Spaltung der Verbindung bewirkt wird, und dafs der Rest der Fettgruppe sich dann selbstständig oxydirt. Aus der Natur der dabei entstehenden Oxydationsproducte läfst sich dann auf die Constitution der Fettgruppe schliefsen. In dieser Richtung haben Popoff und Zincke Versuche mit *Amylbenzol* angestellt, das durch Behandlung von Monobrombenzol und Amyljodid (aus Gährungsalkohol) mit Natrium dargestellt war und bei 193 bis 197° siedete. Sie fanden, dafs bei der Oxydation desselben mit Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure Benzoësäure und Isobuttersäure gebildet werden, wonach das Amyl die Isopropylgruppe enthält und ihm die Constitutionsformel: $CH_2-CH_2-CH<^{CH_3}_{CH_3}$ zukommt.

Verhalten einiger Kohlenstoffverbindungen gegen ClJ.

Bei mehrtägigem Erhitzen von *Chloroform* mit Chlorjod auf 160 bis 170° bildet sich nach C. Friedel und R. D. Silva (2) *Tetrachlorkohlenstoff* :



$$CHCl_3 + 2\,ClJ = CCl_4 + HCl + J_2.$$

Methyl- und *Aethyljodid* werden durch Chlorjod schon in der Kälte sogleich unter Abscheidung von Jod in die Chloride verwandelt. — Beim Ueberleiten von *Aethylen* oder *Propylen* über Chlorjod scheidet sich Jod ab und entsteht *Aethylenchlorid* und *Propylenchlorid*. Wahrscheinlich bilden sich zuerst Chlorojodüre, die durch die weitere Einwirkung des Chlorjods unter Abspaltung von Jod in die Chloride verwandelt werden. Dabei entstanden geringe Mengen eines höher siedenden, jodhaltigen Körpers.

(1) So hat Kekulé gefunden, dafs bei der unter verschiedenen Bedingungen ausgeführten Oxydation von *Aethylbenzol* stets direct Benzoësäure und nicht etwa der Aldehyd $C_6H_5-CH_2-COH$ oder die entsprechende Säure entsteht. — (2) Bull. soc. chim. [2] 17, 537.

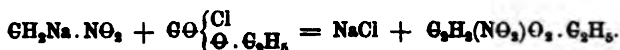
Nitroverbindungen der Fettreihe.

V. Meyer theilte mehrere in Gemeinschaft mit O. Stüber (1), A. Rilliet (2) und C. Chojnacki (3) ausgeführte Untersuchungen mit über die Nitroverbindungen der Fettreihe. Aus diesen Untersuchungen geht hervor, dafs bei Einwirkung von Methyl-, Aethyl-, Propyl-, Isopropyl- und Amyl-jodid auf salpetrigs. Silber, das zweckmäfsig mit dem gleichen Volum Sand vermengt ist, als Hauptproducte der Reaction die entsprechenden Nitroverbindungen (C_nH_{2n+1})-N=O_2 entstehen, welche sich scharf von den damit isomeren Salpetrigsäureäthern (C_nH_{2n+1})-O-NO unterscheiden. — Das *Nitromethan* $CH_3 . NO_2$ (4) ist nach Meyer und Stüber ein in Wasser untersinkendes, eigenthümlich riechendes, bei 99° siedendes Oel. Versetzt man es mit alkoholischer Kalilauge, so geräth die Mischung in's Sieden und es scheidet sich eine schwarzbraune Masse ab. Mit alkoholischer Natronlauge erstarrt es unter Erwärmung zu einem aus durchsichtigen Nadeln bestehenden Krystallbrei von *Natriumnitromethan*, dessen wässerige Lösung mit Metallsalzen charakteristische Fällungen (s. u.) giebt. Das Natriumnitromethan entspricht nach Meyer und Rilliet frisch dargestellt der Formel $CH_2Na . NO_2 + C_2H_6O$ und verliert bei längerem Liegen über Schwefelsäure den Krystallalkohol. Es verändert sich nicht in verschlossenen Gefäfsen, zersetzt sich aber rasch an der Luft oder beim Erhitzen und auch seine concentrirte wässerige Lösung zersetzt sich nach einigen Minuten plötzlich von selbst unter Bräunung und starker Erhitzung. — Die *Quecksilberverbindung*, welche man durch Fällung der Natriumverbindung mit Sublimatlösung als gelbes Pulver erhält, ist

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 203, 399 u. 514. — (2) Daselbst 29. — (3) Daselbst 1034. — (4) Jodmethyl reagirt heftig auf salpetrigs. Silber. Das entstehende Nitromethan ist ohne Weiteres fast völlig jodfrei; Salpetrigsäuremethyläther bildet sich hierbei nicht. Bezüglich der Darstellung des Nitromethans durch Einwirkung von monochloressigs. Kalium auf salpetrigs. Kalium vgl. diesen Bericht S. 296.

Nitroverbindungen der Fettreihe.

außerordentlich explosiv. — Bei Einwirkung von Acetylchlorid auf Natriumnitromethan, das zur Mäßigung der äußerst heftigen Reaction in absolutem Aether suspendirt war, und Versetzen des Reactionsproductes mit Wasser erhielten Meyer und Rilliet eine weiße flockige Masse, die in Wasser, Alkohol, Aether und Eisessig unlöslich ist und bei hoher Temperatur verkohlt ohne unzersetzt zu schmelzen. Sie enthält Stickstoff und hinterläßt beim Verbrennen keinen Rückstand. — Chlorkohlensäureäther reagirt auf Natriumnitromethan bei Gegenwart von absolutem Aether ziemlich heftig. Nach dem Entfernen des gebildeten Kochsalzes durch Wasser und Abdestilliren des Aethers hinterblieb ein braunes stickstoffhaltiges, in Wasser unlösliches Oel, das beim Stehen über Schwefelsäure zu einem Firniß eintrocknete. Bei einem Versuche, diese Verbindung durch Destillation zu reinigen, trat bei ca. 120° unter massenhafter Entwickelung eines schwarzen Qualmes totale Verkohlung ein. Möglicherweise ist sie der *Aether der Nitroëssigsäure* (1) :



$$CH_2Na.NO_2 + CO\begin{cases}Cl\\ O.C_2H_5\end{cases} = NaCl + C_2H_2(NO_2)O_2.C_2H_5.$$

Das von Meyer und Stüber durch Einwirkung von Aethyljodid auf salpetrigs. Silber (2) dargestellte *Nitroäthan* $C_2H_5.NO_2$ ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von angenehm ätherartigem Geruch. Mit Wasser ist es nicht mischbar. Spec. Gew. = 1·0582 bei 13° (bezogen

(1) Vgl. diesen Bericht : Säuren der Fettreihe. — (2) Dabei entsteht auch etwas Salpetrigsäureäthyläther. Bei der ersten Einwirkung des Aethyljodids auf salpetrigs. Silber bleibt stets eine gewisse Menge Aethyljodid unangegriffen. Es ist daher zweckmäßig, nach beendigter Reaction das unangegriffene Aethyljodid aus dem Wasserbade, darauf das Nitroäthan aus dem Oelbade abzudestilliren und dann den fein zerriebenen Destillationsrückstand wieder mit dem Aethyljodid zu behandeln. Man erhält so fast reines, höchstens Spuren von Jod enthaltendes Nitroäthan. — Aethylbromid reagirt selbst bei anhaltendem Kochen nicht auf salpetrigs. Silber.

Nitroverbindungen der Fettreihe.

auf Wasser von gleicher Temperatur). Es siedet vollkommen unzersetzt bei 111 bis 113° (uncorr.); in einem Apparat, bei welchem sich der Quecksilberfaden des Thermometers ganz im Dampf befand, wurde der Siedepunkt bei 737·1 mm Druck zu 113 bis 114° beobachtet. Der Dampf verbrennt beim Anzünden mit fahler Flamme und detonirt nicht, selbst wenn er weit über den Siedepunkt erhitzt wird. Dampfdichte = 36·9 (ber. 37·5, H = 1). Bei Einwirkung von Eisen und Essigsäure liefert das Nitroäthan fast die theoretische Menge *Aethylamin* (1). In wässeriger Kalilauge löst sich Nitroäthan unter Erwärmung und wird daraus durch Säuren unverändert wieder abgeschieden (2). Wird es mit starker wässeriger Kalilauge einige Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 100° erhitzt, so entstehen geringe Mengen eines pfeffermünzartig riechenden Oeles, Ammoniak und salpetrigs. Kalium; ob Alkohol gebildet wird, konnte nicht mit voller Sicherheit nachgewiesen werden. Kalium verbrennt auf Nitroäthan mit ruhiger Flamme. Mit Schwefelkalium liefert Nitroäthan ein mercaptanartig riechendes Oel. Die frisch bereitete Lösung des Nitroäthans in Ammoniak scheidet beim Uebersättigen mit Salzsäure unverändertes Nitroäthan ab. Es gelang nicht, ein Ammoniaksalz desselben darzustellen, da durch die Einwirkung des Ammoniaks bald eine tiefere Zersetzung eintritt. Sowohl von reinem, als mit trockenem

(1) In der Kälte findet keine Einwirkung statt, erwärmt man aber, so tritt eine heftige Reaction ein, bei welcher die Flüssigkeit in stürmisches Sieden geräth, wenn man nicht kühlt. Mäfsigt man die Reaction durch Abkühlen in der Weise, dafs die Flüssigkeit nicht in's Sieden kommt, so verläuft sie äufserst glatt; anderenfalls treten geringe Mengen von Zersetzungsproducten auf. — (2) Es gelang nicht, durch Behandeln einer Lösung von Nitroäthan in Kalilauge mit Natriumamalgam ein *Azoäthan* darzustellen. Nachdem das Amalgam zergangen war, wurde beim Ansäuern der Flüssigkeit unverändertes Nitroäthan abgeschieden, wobei sich ein äufserst stechender, zu Thränen reizender Geruch bemerklich machte.

Nitroverbindungen der Fettreihe.

Benzol verdünntem Nitroäthan wird Natrium unter lebhafter Gasentwickelung in ein weifses Pulver von *Natriumnitroäthan* $C_2H_4Na.NO_2$ verwandelt, das nach dem Auswaschen mit Aether rein ist. Dieselbe Verbindung erhält man noch leichter durch Versetzen von Nitroäthan mit alkoholischer Natronlauge und Auswaschen mit absolutem Alkohol (1). Das Salz bildet ein weifses, leichtes, anscheinend amorphes Pulver, welches beim Erhitzen (oberhalb 100°) wie Schiefsbaumwolle verpufft. In Wasser ist es aufserordentlich leicht löslich und an feuchter Luft zerfliefst es rasch. In Alkohol löst es sich sehr schwer und scheidet sich beim Verdunsten der alkoholischen Lösung über Schwefelsäure in Aggregaten von wenig charakteristischer Form ab. Säuren scheiden aus der wässerigen Lösung der Natriumverbindung Nitroäthan ab, Metallsalze geben damit charakteristische Fällungen oder Färbungen (s. u.). Die concentrirte wässerige Lösung des Natriumnitroäthans erstarrt auf Zusatz von Quecksilberchlorid rasch zu einem aus weifsen Nadeln bestehenden Krystallbrei der *Quecksilberverbindung* $Hg\langle^{Cl}_{C_2H_4.NO_2}$ oder $Hg(C_2H_4.NO_2)_2 + HgCl_2$, die in kaltem Wasser wenig löslich ist und durch Säuren unter Abspaltung von Nitroäthan zersetzt wird. Chlorkohlensäureäther wirkt auf Natriumnitroäthan lebhaft ein, wobei wahrscheinlich *Nitropropionsäureäther* gebildet wird. Bei Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Natriumnitroäthan entsteht ein in Aether leicht löslicher, allmählich krystallinisch erstarrender, leicht schmelzender Körper (*Nitroäthylmethylketon* $C_2H_4.NO_2\text{-}CO\text{-}CH_3$?). Fügt man zu der wässerigen Lösung von Natriumnitroäthan eine Lösung von Jod in Jodkalium, so findet momentane Entfärbung statt und es scheidet sich ein sehr schweres jodhaltiges Oel ab, das *Monojodnitroäthan*

(1) Mit alkoholischem Kali oder alkoholischem Ammoniak liefert Nitroäthan keinen Niederschlag. In Barytwasser ist Nitroäthan selbst beim Kochen nicht löslich.

$C_2H_4J.NO_2$ zu sein scheint, aufserordentlich leicht sich zersetzt, selbst im Dunkeln allmählich und am Licht fast momentan Jod abscheidet. Das dieser Verbindung entsprechende *Monobromnitroäthan* $C_2H_4Br.NO_2$ wurde von Meyer und Rilliet dargestellt. Man erhält es, indem man unter Abkühlen eine wässerige Lösung von Natriumnitroäthan oder das mit der entsprechenden Menge wässeriger Kalilauge vermischte Nitroäthan tropfenweise so lange mit Brom versetzt, bis die Flüssigkeit sich gelb färbt. Durch Waschen des sich abscheidenden sehr schweren Oeles mit Alkalilösung und Wasser, Trocknen mit Chlorcalcium und Fractioniren erhält man es als farblose, bei 152 bis 157° siedende Flüssigkeit (1), die einen dem Chlorpikrin ähnlichen Geruch besitzt. Quecksilber wird davon lebhaft angegriffen. In starker Kalilauge löst sich das Bromnitroäthan unter starker Erwärmung und beim Erkalten der gelben Lösung scheiden sich gelbe atlasglänzende Blättchen ($C_2H_4\begin{cases}NO_2\\OK\end{cases}$?) ab, welche beim Erhitzen wie pikrins. Kalium verpuffen (2).

Nitroverbindungen der Fettreihe.

Meyer und Rilliet beschreiben das bei Einwirkung von normalem Propyljodid auf salpetrigs. Silber (neben etwas Salpetrigsäurepropyläther) entstehende *normale Nitropropan* $C_3H_7.NO_2$ als farbloses, leicht bewegliches Oel, welches mit Wasser nicht mischbar und nur wenig schwerer als dieses ist, bei 122 bis 127° siedet und einen ätherartigen Geruch besitzt. In wässeriger oder alkoholischer Kalilauge löst es sich unter Wärmeentbindung und erstarrt mit alkoholischer Natronlauge zu einer weifsen Masse von *Natrium-*

(1) Das untersuchte Präparat zeigte zwar den der Formel $C_2H_4Br.NO_2$ entsprechenden Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff, enthielt aber 10 Proc. Brom mehr, als sich nach obiger Formel berechnet. — (2) Diese Verbindung ist aufserordentlich explosiv; eine dickwandige offene Glasröhre, welche eine concentrirte wässerige Lösung derselben enthielt, wurde beim Berühren mit einem glühenden Glasstabe unter Explosion zertrümmert.

Nitroverbindungen der Fettreihe.

nitropropan $C_3H_6Na . NO_2$, das nach dem Auswaschen mit Alkohol und Trocknen über Schwefelsäure in Vacuum ein weifses Pulver bildet, das beim Erhitzen verpufft. Die wässerige Lösung giebt mit Metallsalzen Niederschläge (s. u.). *Nitroïsopropan* (*Pseudonitropropan*) $C_3H_7 . NO_2$ erhielten Meyer und Chojnacki neben Salpetrigsäureïsopropyläther (1) bei Einwirkung von Isopropyljodid auf salpetrigs. Silber als farblose, bei 112 bis 117° siedende Flüssigkeit, die ähnliche Eigenschaften besitzt, wie das normale Nitropropan. Das *Natriumnitroïsopropan* $C_3H_6Na . NO_2$ ist in Alkohol und namentlich in Wasser löslicher als die Natriumverbindung des normalen Nitropropans; es ist zerfliefslich. *Nitropentan* $C_5H_{11} . NO_2$ stellten Mayer und Stüber durch Behandlung von salpetrigs. Silber mit Amyljodid dar. Es siedet zwischen 150 und 160°, wird durch Eisen und Essigsäure unter Bildung einer Ammoniakbase heftig angegriffen und besitzt keine sauren Eigenschaften. Bei zweistündigem Erhitzen mit starker Kalilauge auf 100° wurde es fast ganz gelöst. Die Lösung enthielt salpetrigs. Kalium und schied beim Uebersättigen mit Schwefelsäure ein schweres, in Alkalien lösliches und daraus durch Säuren fällbares Oel ab. Das Verhalten der wässerigen Lösung der Natriumverbindung von Nitromethan, -äthan, -normalpropan und -isopropan gegen Schwermetallsalze ist in folgender Tabelle zusammengestellt :

(1) Jahresber. f. 1869, 527.

Nitroverbindungen der Fettreihe.

	Natriumnitromethan	Natriumnitroäthan	Natriumnitropropan (Normal)	Natriumnitropropan (Iso-)
Quecksilberchlorid	Hellgelber, explosiver Niederschlag	Weißer krystallinischer Niederschlag		
Salpeters. Quecksilberoxydul	Schwarzflockiger Niederschlag	Grauer Niederschlag	Schwarzflockiger Niederschlag	
Eisenchlorid	Dunkelbraunrother Niederschlag	Blutrothe Lösung		
Chlorbaryum	Kein Niederschlag			
Schwefels. Kupfer	Blattgrüner Niederschlag	Tiefgrüne Lösung		
Bleizucker	Weißer Niederschlag	Kein Niederschlag	Weißer Niederschlag	Kein Niederschlag
Salpeters. Silber	Gelber, fast momentan sich schwärzender Niederschlag	Weißer, bald sich bräunender Niederschlag	Weißer, allmählich sich bräunender Niederschlag	Hellgelber, schnell sich schwärzender Niederschlag

Salpetersäureäther von Glycolen.

L. Henry (1) machte Mittheilung über Salpetersäureäther von Glycolen. *Glycolmononitrat* $C_2H_4\left\{\begin{matrix}OH\\O.NO_2\end{matrix}\right.$ entsteht bei Behandlung von salpeters. Silber mit Glycolmonobromhydrin $C_2H_4.Br.OH$, das man zur Mäfsigung der sonst heftigen Reaction mit Aether verdünnt. Zur Reinigung wird das von Aether befreite Product mit kohlens. Kalium gewaschen, mit wasserfreiem schwefels. Natrium getrocknet (Chlorcalcium löst sich darin), wieder in wasserfreiem Aether gelöst und nach dem Verdunsten des Aethers im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Das Glycolmononitrat ist eine farblose oder schwach gelblich gefärbte, etwas dickliche, schwach nach Früchten riechende Flüssigkeit von süfsem und scharfem Geschmack. Spec. Gew. bei 11° = 1·31. Es ist löslich in Wasser, unlöslich in Alkalisalzlösungen und mischbar mit Alkohol und Aether. Es brennt mit gelblichweifser Flamme, wird durch Schwefelammonium und Jodwasserstoffsäure rasch reducirt und durch Kali verseift. Bei Einwirkung von Salpetersäure entsteht *Glycoldinitrat.* Chlorphosphor, Bromphosphor und Acetylchlorid geben damit *Glycolchloronitrat* $C_2H_4.Cl.NO_3$, *Glycolbromonitrat* $C_2H_4.Br.NO_3$ und *Glycolacetatnitrat* $C_2H_4(C_2H_3O_2)NO_3$. Das Glycolchloronitrat und das Glycolbromonitrat erhält man auch durch Eintragen von Glycolmonochlorhydrin und Glycolmonobromhydrin in ein Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure. Beide sind farblose, ätherartig und scharf riechende, bewegliche, in Wasser unlösliche Flüssigkeiten, von süfsem, dann scharfem Geschmack. Die Chlorverbindung siedet unzersetzt bei 149 bis 150° (nicht corr.) unter gewöhnlichem Druck. Spec. Gew. bei 21° = 1·378. Dampfdichte = 4·26 (ber. = 4·33). Sie verändert sich nicht beim Aufbewahren. Die Bromverbindung siedet unzersetzt bei 164 bis 165° unter einem

(1) Ann. chim. phys. [4] 27, 243.

Druck von 760 mm. Spec. Gew. bei 8⁰ = 1·735. Sie zersetzt sich mit der Zeit. Das *Glycolacetatnitrat* $C_2H_4{}^{\Theta . C_2H_3\Theta}_{\Theta . N\Theta_2}$ kann durch Eintragen von Glycolmonacetat $C_2H_4 . \Theta H . \Theta C_2H_3\Theta$ in Salpeterschwefelsäure und Eingiefsen des Productes in Wasser erhalten werden, scheint aber auf diese Weise dargestellt etwas Glycoldinitrat zu enthalten. Leichter erhält man es durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Glycolmononitrat. Es ist eine farblose, bewegliche Flüssigkeit, die in Wasser unlöslich, dagegen in verdünnten Säuren löslich ist. Spec. Gew. bei 18⁰ = 1·29. — *Glycoldinitrat* (1) (Aethylendinitrin) $C_2H_4(N\Theta_3)_2$ entsteht bei Einwirkung von Aethylenbromid oder Aethylenjodid in alkoholischer Lösung auf salpeters. Silber und durch Behandlung des Glycols selbst mit Salpeterschwefelsäure. Bezüglich der Eigenschaften desselben bestätigt Henry im Wesentlichen die Angaben von Champion (2). — Das *Propylenglycoldinitrat* (Propylendinitrin) $C_3H_6(N\Theta_3)_2$ (3) erhielt Henry durch Eintröpfeln von Propylenoxyd in Salpetersäure. Es ist eine etwas dickliche geruchlose Flüssigkeit von süfsem und scharfem Geschmack. Es gefriert nicht bei —18⁰. Spec. Gew. bei 5⁰ = 1·335. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und in Aether, brennt mit gelblichweifser Flamme und detonirt nicht durch Schlag. — *Propylenglycolchloronitrat* (Propylenchloronitrin) $C_3H_6 . Cl . N\Theta_3$ entsteht bei Behandlung von *Propylenglycolmonochlorhydrin* $C_3H_6 . Cl . \Theta H$ mit Salpeterschwefelsäure. Es entspricht in seinen Eigenschaften der Aethylenverbindung. Spec. Gew. = 1·28 bei 12⁰. Es siedet unter geringer Zersetzung bei 157 bis 158⁰. — Amylenoxyd und Amylenglycolmonochlorhydrin verhalten sich gegen Salpetersäure und Salpeterschwefelsäure wie die entsprechenden genannten Verbindungen. Das *Amylenglycol-*

Salpetersäureäther von Glycolen.

(1) Jahresber. f. 1870, 424. — (2) Jahresber. f. 1871, 393. — (3) Jahresber. f. 1871, 404.

dinitrat $C_5H_{10}(NO_3)_2$ und das *Amylenglycolchloronitrat* $C_5H_{10}.Cl.NO_3$ sind farblose, in Wasser unlösliche Flüssigkeiten, die analoge Eigenschaften besitzen wie die entsprechenden vorher beschriebenen Körper. Das Dinitrat explodirt nicht durch Schlag, das Chloronitrat ist nicht ohne Zersetzung destillirbar.

Methylwasserstoff, Darstellung.

Ch. A. Brinley (1) empfiehlt zur Darstellung von Methylwasserstoff 750 g Aetznatron in ca. 800 cbcm Wasser unter Erwärmen zu lösen, hierzu 750 g käufliches essigs. Natrium zuzusetzen und, nachdem sich dieses gelöst, 1250 g grob gepulverten Aetzkalk einzurühren. Die zur Trockne gebrachte Masse wird dann in einem (näher beschriebenen) eisernen, mit einer Gasleitungsröhre versehenen Gefäſse zur Rothgluth erhitzt. Man erhält so 125 l Methylwasserstoff.

Nitromethan.

H. Kolbe (2) hat bei Versuchen zur Darstellung von Nitroëssigsäure *Nitromethan* (*Nitrocarbol*) $CH_3.NO_2$ (3) erhalten, indem Er monochloressigs. Kalium mit salpetrigs. Kalium in wässeriger Lösung erhitzte. Dabei entweicht Kohlensäure, während das Nitromethan als in Wasser untersinkendes Oel überdestillirt, dessen Menge um so beträchtlicher wird, je concentrirter die Lösungen genommen werden. Demnach entsteht wohl zunächst nitroessigs. Kalium, das sich unter Aufnahme von H_2O in saures kohlens. Kalium und Nitromethan spaltet. Es besitzt einen nicht besonders angenehmen ätherischen Geruch, brennt mit gelblichweiſser fahler Flamme, ist in Wasser etwas löslich und siedet constant bei 101°. Von Kalilauge wird es gelöst und nachher durch Säuren nicht wieder abgeschieden. Beim Stehen oder Erwärmen färbt sich die alkalische Lösung gelb, zuletzt tief dunkel und entwickelt beim Kochen reichlich Ammoniak. Aehnlich verhält es sich gegen Barytwasser

(1) Am. Chemist 1872, **3**, 328. — (2) J. pr. Chem. [2] **5**, 427. — (3) Vgl. diesen Bericht S. 287.

Auch von Ammoniak wird es aufgenommen und erzeugt damit eine Verbindung, welche beim langsamen Verdunsten krystallisirt. Die keinen zu grofsen Ueberschufs von Ammoniak enthaltende Lösung giebt mit salpeters. Silber eine eigelbe, sehr rasch sich schwärzende Fällung.

A. Baeyer (1) empfiehlt zur Darstellung von Methylenjodid Jodoform mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor zu behandeln (2). Methylenjodid.

J. v. Liebig (3) weist nach, dafs Er früher als Soubeiran das Chloroform dargestellt habe. Chloroform.

A. Belohoubek (4) hat nachgewiesen, dafs bei Behandlung von reinem Methylalkohol, Oxalsäuremethyläther und essigs. Natrium mit Chlorkalklösung, entgegen den Angaben von Dumas und Peligot (5), von Schlagdenhauffen (6) und von Bonnet (7) *kein* Chloroform entsteht. Der gewöhnliche Methylalkohol liefert Chloroform nur in Folge von Verunreinigungen (Aceton, Aethylalkohol u. s. w.). Es scheint demnach, dafs diejenigen Körper, welche die Jodoformreaction (8) nicht geben, auch bei Behandlung mit Chlorkalk kein Chloroform liefern.

A. Cossa (9) machte Mittheilung über Chlorpikrin. Chlorpikrin.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 1095. — (2) Man befestigt auf einem Literkolben einen senkrecht stehenden Kühler mit möglichst weitem Kühlrohr, dessen oberes Ende mit einem ⊢-Rohr in Verbindung steht, so dafs man durch den einen verschliefsbaren Schenkel Phosphor in den Kolben werfen kann, während durch den anderen das gebildete Jodwasserstoffsäuregas entweicht. In den Kolben bringt man 200 g Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkt 127° und 50 g Jodoform, erhitzt zum Sieden, trägt dann Phosphor, welcher heftig einwirkt, in sehr kleinen Stücken ein, bis bei längerem Kochen die Flüssigkeit sich nicht mehr braun färbt, und setzt dann immer abwechselnd 100 g Jodoform und die nöthige Menge Phosphor in kleinen Portionen hinzu. — (3) Ann. Chem. Pharm. **162**, 161; N. Rep. Pharm. **21**, 608; Monit. scientif. [3] **2**, 520. — (4) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **66**, 188. — (5) Ann. Chem. Pharm. **15**, 9. — (6) Jahresber. f. 1859, 448. — (7) J. pr. Chem. [2] **16**, 207. — (8) Jahresber. f. 1870, 481. — (9) Gazz. chim. ital. 1872, 181.

Chlorpikrin. Dasselbe wurde durch Einwirkung von Chlorkalk auf Pikrinsäure in wässeriger Lösung dargestellt. Man erwärmt dabei zweckmäſsig auf 45°. Das Chlorpikrin siedet unzersetzt bei 112·8° unter einem Druck von 743 mm. Es zersetzt sich ohne Explosion, wenn man es rasch über seinen Siedepunkt erhitzt, oder die Dämpfe durch ein rothglühendes Rohr leitet. Es löst Jod, Zimmtsäure, Benzoësäure, Harze und andere an Kohlenstoff reiche Verbindungen. Mit Benzol, Amylalkohol, Schwefelkohlenstoff und absolutem Alkohol ist es in jedem Verhältniſs mischbar. Bei 11° löst 1 Vol. 80·5procent. Alkohol 3·7 Vol., 1 Vol. 78procent. Alkohol 1·3 Vol. Chlorpikrin; 1 Vol. Aether löst 0·3 Vol. Bei sechsstündigem Erhitzen von Chloroform mit dem gleichen Vol. rauchender Salpetersäure und dem doppelten Vol. Schwefelsäure auf 100° entsteht neben vielen gasförmigen Producten auch etwas Chlorpikrin (1). Die Reaction, welche beim Versetzen von Chlorpikrin mit Schwefelammonium, oder Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine ammoniakalische Lösung des Chlorpikrins in Alkohol, eintritt, ist sehr energisch. Unter Erwärmen wird die Flüssigkeit tief roth, es scheidet sich Schwefel ab und entsteht Chlorammonium.

Verbindung von Sulfoform mit Schwefelkalium. Versetzt man, nach Fr. Pfankuch (2), eine alkoholische Lösung von Schwefelkalium mit Chloroform, so tritt oft mit explosionsartiger Heftigkeit Umsetzung ein, indem eine aus Alkohol in langen Prismen krystallisirende *Verbindung von Sulfoform* (3) *mit Schwefelkalium* entsteht.

Cyanoform. Fr. Pfankuch (4) machte weitere Mittheilung über das Cyanoform $CH(CN)_3$ (5). Er empfiehlt, bei der Darstellung desselben durch Einwirkung von Chloroform auf fein gepulvertes Cyankalium bei Gegenwart von Alkohol eine Temperatur von 120 bis 130° einzuhalten und dabei

(1) Jahresber. f. 1871, 377. — (2) J. pr. Chem. [2] 6, 99. — (3) Jahresber. f. 1871, 376. — (4) J. pr. Chem. [2] 6, 97. — (5) Jahresber. f. 1871, 376.

nur wenig Alkohol anzuwenden. Das Reactionsproduct wird wiederholt mit absolutem Alkohol behandelt und dieser verdunstet. Die Ausbeute ist gering. Bei raschem Verdunsten der alkoholischen Lösung hinterbleibt das Cyanoform als feste, keine krystallinische Structur zeigende gelblichweifse Masse, bei langsamem in Gestalt kleiner Nadeln. In Alkohol und in Chloroform ist es leicht, in Aether schwer löslich. Es besitzt einen charakteristischen, nicht gerade unangenehmen Geruch. Die *Quecksilberjodidverbindung des Cyanoforms* $2\,CH(CN)_3, 3\,HgJ_2$ (1), welche man durch Erhitzen von Cyanquecksilber mit Jodoform und Alkohol auf 120° erhält (2), löst sich leicht in Alkohol und in Aether. Wird sie anhaltend mit Schwefelammonium behandelt, so entsteht die *Ammoniumverbindung* $CH(CN)_3, 3\,NH_4J$, welche in Wasser und Alkohol leicht, in Aether schwieriger löslich ist und in kleinen leicht zerfliefslichen Würfeln krystallisirt. Es gelang nicht, aus diesen beiden Verbindungen das Cyanoform zu isoliren. Auch mit anderen Jodiden bildet das Cyanoform gut krystallisirbare Verbindungen. Wird es mit Natronlauge oder besser mit Salzsäure im Wasserbade digerirt, so entsteht *Methintricarbonsäure* $CH(COOH)_3$, die man durch Ausziehen mit Aether, Behandeln mit Thierkohle und Umkrystallisiren aus Aether rein erhält. Sie krystallisirt in kleinen Nadeln. Das *Natriumsalz* bildet glänzende, nicht sehr leicht lösliche Blättchen und entspricht bei 100° getrocknet der Formel $C_4HO_6 . Na_3$. Das *Baryumsalz* ist fast unlöslich und fein krystallinisch. Das *Silbersalz* $C_4HO_6 . Ag_3$ ist ein amorpher Niederschlag. Cyanoform.

C. Friedel und R. D. Silva (3) haben den *Chlorbromkohlenstoff* CCl_3Br in gleicher Weise wie Paterno (4) Chlorbromkohlenstoff.

(1) Jahresber. f. 1871, 376. — (2) Beim Oeffnen der Röhren entweicht eine kleine Menge eines höchst widerlich riechenden Gases. Derselbe Geruch haftet auch der Quecksilberverbindung dauernd an. — (3) Bull. soc. chim. [2] 17, 538. — (4) Jahresber. f. 1871, 259.

durch Erhitzen von Chloroform mit Brom dargestellt. Er siedet unter einem Druck von 752 mm bei 103 bis 104°. Spec. Gew. bei 0° = 2·063; bei 25° = 2·016. Natrium entzieht dem in Aether gelösten Chlorbromkohlenstoff Chlor und Brom. Während er mit Natrium zum Kochen erhitzt werden kann, ohne dafs dieses verändert wird, tritt beim Erhitzen mit Kalium eine heftige Explosion ein.

Natrium-äthylat, Constitution.

A. Laubenheimer (1) erhielt beim Erwärmen von Aethyljodid mit Natriumäthylat, das durch Erhitzen auf 200° von Alkohol befreit war, neben *Aethylen* (2) gewöhnlichen *Aethyläther* und schliefst hieraus, dafs dem Natriumäthylat nicht die von Wanklyn (3) dafür aufgestellte Formel $G_2H_4Na.\Theta H$, sondern die Formel $G_2H_5.\Theta Na$ zukommt.

Aethylsulfalkohol, Verbindung mit Wasser.

H. Müller (4) beobachtete, dafs bei der Darstellung von Aethylsulfalkohol durch Destillation sehr concentrirter Lösungen von Natriumsulfhydrat und äthylschwefels. Kalium, wobei die sich entwickelnden Dämpfe auf + 2° abgekühlt wurden, der gröfste Theil des Destillats zu einer krystallinischen Masse erstarrte. Die Krystalle zersetzten sich bei 12° in Aethylsulfalkohol und Wasser. Das Volum des frei gewordenen Wassers betrug ungefähr das sechsfache von dem des Sulfalkohols.

Aether, Bildung.

Aus näher geschilderten Versuchen über Alkoholbildung aus Aether und Aetherbildung aus Alkohol unter dem Einflufs verdünnter Schwefelsäure und höherer Temperaturen schliefst E. Erlenmeyer (5): 1) dafs sowohl Alkohol als Aether mit Schwefelsäure auch bei Gegenwart von viel Wasser in höherer Temperatur Aethylschwefelsäure zu bilden im Stande sind. 2) Dafs sich innerhalb gewisser Temperaturgrenzen Wasser, auch bei Gegenwart einer gewissen Menge Alkohol, vorzugsweise mit der Aethyl-

(1) Ann. Chem. Pharm. 164, 280. — (2) Vgl. Lieben und Rossi, Jahresber. f. 1871, 388. — (3) Jahresber. f. 1869, 518. — (4) Arch. Pharm. [2] 150, 147. — (5) Ann. Chem. Pharm. 162, 373.

schwefelsäure in Schwefelsäure und Alkohol zersetzt. 3) Dafs bei Ueberschreitung dieser Temperaturgrenzen und dem Einhalten eines bestimmten Verhältnisses von Alkohol in der Flüssigkeit oder bei Ueberschreitung des bestimmten Verhältnisses von Alkohol und Einhalten der früheren Temperaturgrenzen vorzugsweise der Alkohol mit der Aethylschwefelsäure unter Bildung von Aether in Wechselwirkung tritt. 4) Dafs trotz der Gegenwart von viel Wasser und Alkohol bei höheren Temperaturen ein Theil der Aethylschwefelsäure in Aethylen und Schwefelsäure und wahrscheinlich auch ein geringer Theil in Aethylen, Schwefligsäureanhydrid und Wasser gespalten wird, während ein anderer Theil unangegriffen bleibt (1). — Ferner theilt Erlenmeyer noch einige, theilweise in Gemeinschaft mit Tscheppe ausgeführte Versuche mit über das Verhalten von Schwefelsäureäthyläther gegen Wasser und Alkohol und das Verhalten von Alkohol gegen Aethylschwefelsäure. Der nach Wetherill (2) dargestellte Schwefelsäureäthyläther zersetzt sich, wie schon Wetherill beobachtete, mit Wasser. Aus der mit kohlens. Baryum gesättigten Zersetzungsflüssigkeit, die nach Wetherill methions., äthylschwefels. und isäthions. Baryum enthält, konnte weder beim Concentriren noch auf Zusatz von Alkohol die Ausscheidung von methions. Baryum beobachtet werden. Trotzdem scheint nach den Resultaten der Analyse eine kleine Menge Methionsäureäthyl in dem Aether enthalten gewesen zu sein. Nach zwölfstündigem Kochen der mit Schwefelsäure zersetzten Lösung des Baryumsalzes, Sättigen mit kohlens. Baryum und Zersetzen des Filtrats mit Schwefelsäure waren nur noch 6·47 Proc. unzersetztes Baryumsalz vorhanden. Nach abermaligem zwölfstündigem Kochen ergaben sich 6·05 Proc. isäthions. Baryum. Es

Aether, Bildung.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1856, 569; f. 1868, 417. — (2) Jahresber. f. 847 u. 1848, 692.

Aether, Bildung.

geht hieraus hervor, dafs Wetherill entweder nicht lange genug, resp. in zu verdünnter Lösung gekocht hat, oder das Product der Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Aether neben Schwefelsäureäthyläther bald gröfsere bald kleinere Mengen von Isäthionsäureäthyläther enthalten kann. — Vermischt man Schwefelsäureäthyläther mit der stöchiometrischen Menge Alkohol und destillirt auf dem Wasserbade, so erhält man Aether, während sich im Rückstand Aethylschwefelsäure (Isäthionsäure) und freie Schwefelsäure befindet. Erhitzt man den Rückstand auf 140° und läfst Alkohol zufliefsen, so beobachtet man dieselben Erscheinungen, wie bei dem gewöhnlichen Aetherprocefs. — Dafs der Aetherbildung nicht immer die Bildung von Schwefelsäureäthyläther vorausgehen mufs, geht daraus hervor, dafs beim Erhitzen von Alkohol mit Schwefelsäure auf 96°, bei welcher Temperatur kein Schwefelsäureäthyläther gebildet wird, reichliche Mengen von Aether überdestillirten. Es entwickelte sich hierbei weder Aethylen noch schweflige Säure und die Flüssigkeit im Kolben färbte sich nicht. Die Aetherbildung verlief jedoch im Vergleich zu der bei 140° sehr langsam.

Verbindung von Aethyläther mit Brom.

P. Schützenberger (1) beschreibt eine Verbindung von Aethyläther mit Brom $2\,C_4H_{10}O, 3\,Br_2$. Man erhält sie, indem man wasserfreien Aether (1 Th.) vorsichtig und unter Abkühlen mit Brom (2 Th.) versetzt, das sich abscheidende granatrothe Oel mittelst einer Kältemischung zum Erstarren bringt und die sehr zerfliefsliche, der Chromsäure ähnliche Krystallmasse zwischen Fliefspapier abprefst. Schmelzp. 22°. Durch die geringste Spur von Aether oder einem flüssigen Kohlenwasserstoff wird der Schmelzpunkt erniedrigt. Bei 760 mm Druck verliert sie kein Brom. Sie besitst einen stark reizenden Geruch, aber in weit geringerem Maafse als das Brom selbst. Durch Wasser wird

(1) Compt. rend. 75, 1511.

sie in Brom und Aether zersetzt; Kali wirkt in analoger Weise. Bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt sie sich allmählich unter Bromwasserstoffentwickelung, rascher beim Erwärmen auf 70 bis 80°. Beim Erhitzen auf 100° entfärbt sie sich fast vollständig, indem Wasser, Bromwasserstoff, *Aethylbromid*, *Bromal* und die Verbindung $C_4H_5Br_3O_2$ entsteht. Wird das von der wässerigen Schicht getrennte Reactionsproduct destillirt und der bei 160° noch nicht übergehende Theil mit Wasser behandelt, so geht Bromal in Lösung, während die Verbindung $C_4H_5Br_3O_2$ als in Wasser unlösliches, farbloses, durchdringend riechendes, bei 175° siedendes Oel hinterbleibt.

H. Abeljanz (1) hat Seine Untersuchung (2) über den Dichloräther ausführlicher mitgetheilt. Dichloräther.

E. Paternò und G. Pisati (3) bestätigen die Beobachtung von Wurtz und Vogt (4) über die Umwandlung des Tetrachloräthers in *Trichloracetal* $CCl_3-CH(OC_2H_5)_2$ und geben folgende Bestimmungen: Tetrachloräther.

	Tetrachloräther	Trichloracetal
Siedepunkt bei 758·7 mm	189·7°	204·8°
Spec. Gew. bei 0°	1·4879	1·2818
„ „ „ 15·2°	1·4182	1·2655
„ „ „ 99·9°	1·3055	1·1617.

Sie haben ferner das schon früher von Paternò (5) durch Einwirkung von Chlor auf Weingeist dargestellte feste Trichloracetal wiederholt untersucht und die früheren Angaben bestätigt gefunden. Natriumalkoholat oder concentrirte alkoholische Kalilauge wirken auf Tetrachloräther in ähnlicher Weise ein, wie Alkohol allein, aber die Reaction ist weniger glatt. 10 Proc. Kali enthaltende alkoholische Kalilauge bildet dagegen einen anderen Körper,

(1) Ann. Chem. Pharm. 164, 197. — (2) Jahresber. f. 1871, 385 u. 390. — (3) Gazz. chim. ital. 1872, 333; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 1054. — (4) Vgl. diesen Bericht : Aldehyde. — (5) Jahresber. f. 1868, 481.

dem wahrscheinlich die Formel $CCl_2=CCl-OC_2H_5$ zukommt. Diese Verbindung ist eine farblose, unter einem Druck von 755 mm bei 154·8° siedende, aromatisch riechende Flüssigkeit. Spec. Gew. = 1·3725 bei 0° und 1·2354 bei 99·9°. Sie vereinigt sich direct mit Brom. Das Bromproduct wird durch alkoholische Kalilauge heftig angegriffen.

Salpetersäureäther. Nach Versuchen von C. Wurster (1) entsteht bei Einwirkung von Aethyljodid auf salpeters. Silber gewöhnlicher, bei 83 bis 86° siedender *Salpetersäureäthyläther*.

Aethylenchlorid. Erhitzt man, nach C. Friedel und R. D. Silva (2), Aethylenbromid mit Quecksilberchlorid auf 150° und zuletzt auf 180°, so geht es vollständig in Aethylenchlorid über (3).

Aethylenchlorojodid gegen Silber. Nach C. Friedel und R. D. Silva (4) liefert Aethylenchlorojodid C_2H_4ClJ beim Erhitzen mit fein zertheiltem Silber auf 160° *Aethylen* und *Aethylenchlorid*.

Aethylidenbromid. Nach E. Reboul (5) entsteht bei Behandlung von Aethylidenbromid CH_3-CHBr_2 [Siedep. 110° (6)] mit alkoholischer Kalilauge Monobromäthylen C_2H_3Br, das bei 17 bis 18° siedet. Bei lang fortgesetzter Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Acetylen entsteht eine Verbindung, welche die Zusammensetzung und den Siedepunkt des Aethylidenbromids besitzt.

Glycolmonobromhydrin. L. Henry (7) erhielt das Glycolmonobromhydrin (8) $C_2H_4.Br.OH$ durch Einleiten von Bromwasserstoff in auf 0° abgekühltes Glycol bis zur Sättigung und etwa zehnstündiges Erhitzen der Flüssigkeit in zugeschmolzenen Röhren auf 100°. Es ist eine farblose, etwas dickliche, angenehm riechende Flüssigkeit von bitterem Geschmack. Spec. Gew. = 1·66 bei 8°. Es ist in Wasser sehr schwer

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 406. — (2) Bull. soc. chim. [2] **17**, 535. — (3) Auf diese Weise kann *Amylenchlorid* aus Amylenbromid nicht erhalten werden. — (4) Bull. soc. chim. [2] **17**, 242. — (5) Compt. rend. **74**, 947. — (6) Jahresber. f. 1870, 439. — (7) Ann. chim. phys. [4] **27**, 250. — (8) Jahresber. f. 1859, 492 Anmerk. (2).

löslich; in Alkohol und in Aether ist es leicht löslich. Es siedet bei 147° unter einem Druck von 750 mm (nicht corr.). Dampfdichte = 4·3025 (ber. = 4·3196). Salpetersäure, Phosphorsuperchlorid und Acetylchlorid geben damit *Glycolbromonitrat* $C_2H_4 . Br . N\Theta_3$, *Aethylenchlorobromür* C_2H_4ClBr und *Glycolbromoacetat* $C_2H_4 . Br . C_2H_3\Theta_2$. Beim Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid entsteht Aethylenbromür.

E. Baumann (1) machte Mittheilung über einige Vinylverbindungen. *Vinylbromid* liefert bei längerer Einwirkung auf Natriummethylat bei niedriger Temperatur im Wesentlichen dieselben Zersetzungsproducte, wie bei höherer (2); dabei entsteht neben Acetylen, Bromnatrium und Methylalkohol eine geringe Menge einer bei 68 bis 95° siedenden, in Wasser und concentrirter Lösung von Potasche löslichen Verbindung, die beim Erwärmen mit Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure einen Geruch nach Acroleïn entwickelt und demnach *Allylalkohol* sein kann. Auf Cyankalium oder Cyansilber wirkt Vinylbromid auch beim Erhitzen auf 150° nicht ein. Baumann fand, dafs die von Hofmann (3) beobachtete Umwandlung des Vinylbromids in die feste Modification durch die Einwirkung des Sonnenlichtes bewirkt wird und dafs sich Vinylbromid im Dunkeln unverändert aufbewahren läfst. Diese Umwandlung begann im Sonnenlicht bisweilen schon nach $^3/_4$ bis 1 Stunde, manchmal erst nach 2 bis 3 Tagen; im zerstreuten Licht trat sie nicht constant ein. Wasser oder Alkohol beeinflussen die Umwandlung des Vinylbromids nicht; dagegen wird sie durch eine Spur Jod verhindert. Das Umwandlungsproduct ist eine weifse, zuweilen schwach gelbliche, bald vollständig porcellanartig undurchsichtige, bald theilweise durchsichtige, glasartige, amorphe Masse (4), die etwas

Vinylverbindungen.

(1) Ann. Chem. Pharm. 163, 308. — (2) Jahresber. f. 1860, 430. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1861, 646. — (4) Letzteres Ansehen hat dasselbe namentlich, wenn die Umsetzung in vollständiger Ruhe vor sich ging.

Vinylverbindungen.

elastisch ist und sich deshalb schwierig pulverisiren läfst. Beim Reiben mit Seide wird sie elektrisch. Spec. Gew. = 2·075. In Wasser, Alkohol und Aether ist dieser Körper unlöslich, nur von kochendem Chloroform oder Benzol wird eine geringe Menge davon aufgenommen. Durch Erhitzen oder auf andere Weise kann er nicht mehr in die ursprüngliche Verbindung übergeführt werden. Beim Erhitzen auf 100° wird er grauviolett, ohne an Gewicht zu verlieren. Bei 125 bis 130° beginnt er sich zu zersetzen, bei stärkerem Erhitzen quillt er auf und liefert neben stark sauren, mit rufsender Flamme brennenden Dämpfen eine geringe Menge eines öligen Destillats. Selbst bei längerem Kochen mit concentrirter alkoholischer Kalilauge verliert er kein Brom; erst bei 12stündigem Erhitzen damit auf 140 bis 150° wird er vollständig zerlegt. Dieselbe Zersetzung findet statt, wenn er mit Wasser 15 Stunden lang auf 180 bis 200° erhitzt wird. Die wässerige Flüssigkeit enthält dann alles Brom als Bromwasserstoff; beim Verdunsten derselben bleibt eine sehr geringe Menge einer in Nadeln krystallisirenden bromhaltigen Verbindung zurück. Der feste, schwarzbraune, an der Luft rothbraun werdende Rückstand ist in Lösungsmitteln vollständig unlöslich. Wasserstoffsäuren wirken auf das umgewandelte Vinylbromid gar nicht ein, ebenso Schwefelsäure und rauchende Salpetersäure in der Kälte; von ersterer wird es beim Erwärmen unter Verkohlung zerstört, von letzterer auch in der Siedehitze nur wenig angegriffen. Brom löst es auf und scheint damit eine lockere Verbindung einzugehen, welche auf Zusatz von Wasser, Alkohol oder Alkalien wieder in Brom und den ursprünglichen Körper zerlegt wird. — Auch das *Vinylchlorid* verwandelt sich unter dem Einflufs des Sonnenlichtes in einen festen, aufserordentlich zähen, amorphen, geruchlosen weifsen Körper. Das umgewandelte Vinylchlorid besitzt fast in allen Beziehungen die von dem veränderten Vinylbromid angegebenen Eigenschaften. Von Brom wird es dagegen nicht gelöst. Beim

Erhitzen mit alkoholischem Kali und mit Wasser wird es zerlegt wie die Bromverbindung, nur noch schwieriger als diese. Beim Reiben mit Seide wird es noch stärker elektrisch als die Bromverbindung, ebenso ist es elastischer als diese und kann nur mittelst der Scheere zerkleinert werden. Spec. Gew. = 1·406. Es läfst sich ohne Zersetzung auf 130° erhitzen, schmilzt bei höherer Temperatur zu einer braunschwarzen Masse und liefert neben reichlichen Mengen saurer Dämpfe ein braunes Destillationsproduct, das sich in Alkohol mit blauer Fluorescenz löst. — *Dichloräthylen* $G_2H_2Cl_2$ vom Siedep. 36°, das durch Sättigen von Vinylchlorid mit Chlor und Behandeln des entstandenen Monochloräthylenchlorids mit alkoholischer Kalilauge dargestellt worden war, verwandelte sich bei Einwirkung des Sonnenlichtes nach 2 Tagen in einen festen weifsen Körper. — Bei der Darstellung von *Vinyljodid* durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Aethylenjodid empfiehlt es sich, eine verdünnte Kalilösung anzuwenden, welche man Anfangs erst bei gewöhnlicher Temperatur einwirken läfst (1). Das Vinyljodid siedet bei 54 bis 56°. Versuche, es durch längeres Erhitzen von Vinylbromid mit Jodkalium darzustellen, führten zu keinem Resultat. Im Sonnenlicht färbt sich das Vinyljodid nach kurzer Zeit von ausgeschiedenem Jod braun und erleidet dann auch nach längerer Zeit keine Veränderung mehr. Bei mehrtägiger Einwirkung von Vinyljodid auf Natriummethylat entsteht neben Jodnatrium eine Flüssigkeit, welche sich nicht auf Zusatz von Wasser oder einigen Tropfen concentrirter Potaschenlösung trübt und bei Be-

Vinylverbindungen.

(1) 30 g Aethylenjodid übergiefst man mit einer Lösung von 20 g Kalihydrat in 400 g Alkohol, läfst die Mischung im Dunkeln unter öfterem Umschütteln mehrere Tage lang stehen, destillirt darauf im Wasserbade ab, fällt das gebildete Vinyljodid (8 g) aus dem Destillat durch Wasser und trennt es durch fractionirte Destillation von gleichzeitig gebildetem Methylenjodid. Die Menge des letzteren ist um so bedeutender, je stärker die angewandte Kalilauge war.

handlung mit Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure eine wie Acroleïn riechende Verbindung liefert. — Es gelang nicht, durch Oxydation aus den durch das Sonnenlicht umgewandelten Vinylverbindungen wohlcharakterisirte Abkömmlinge zu erhalten.

Nach Beobachtungen von E. Fuchs (1) wirkt Natrium auf Vinylbromid C_2H_3Br bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein. Als Vinylbromid mit Natrium in zugeschmolzenen Glasröhren zwei Tage lang auf 110° erhitzt wurde, entstand Bromnatrium, *Acetylen* und (sehr wahrscheinlich) *Aethylen*; Kohle hatte sich dabei nicht abgeschieden.

Acetylen. Nach Berthelot (2) entsteht Acetylen in geringer Menge, wenn man durch eine v. Babo'sche (3) Ozonisationsröhre Wasserstoffgas durchleitet, das mit den Dämpfen eines Kohlenwasserstoffes beladen ist. Etwas mehr Acetylen bildet sich, wenn man einen Houzeau'schen (4) Ozonisationsapparat anwendet, in welchem die Elektricität zwar nicht in großen glänzenden, allein doch in leuchtenden, wahrnehmbaren kleinen Funken überströmt. Der Unterschied in der Production von Acetylen durch leuchtende und dunkle Entladung erklärt sich dadurch, daß im ersteren Falle die Temperatur viel höher ist als in letzterem und daß gerade das Acetylen sich aus Kohlenwasserstoffen bei *hoher* Temperatur bildet.

Nitrochlorkohlenstoffe. K. Hoch (5) hat durch Eintröpfeln von Perchloräthylen C_2Cl_4 in ein Gemenge von concentrirter Schwefelsäure mit rother rauchender Salpetersäure, das durch eine Kältemischung gekühlt wurde, und Mischen der nach einiger Zeit gebildeten zwei Schichten, wobei sich Untersalpetersäurechlorid entwickelt, einen *nitrirten Chlorkohlenstoff* erhalten. Er ist eine gelb gefärbte Flüssigkeit, die einen

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 765. — (2) Compt. rend. **74**, 1462; Bull. soc. chim. [2] **18**, 10; Ann. Chem. Pharm. **166**, 145. — (3) Jahresber. f. 1863, 132. — (4) Jahresber. f. 1870, 222. — (5) J. pr. Chem. [2] **6**, 95.

äufserst unangenehmen, heftigen, zu Thränen reizenden Geruch besitzt. Durch fractionirte Destillation läfst er sich nicht von Beimengungen trennen, scheidet beim Abkühlen auf −25° feine Nadeln ab, löst sich leicht in Aether und zersetzt sich auf Zusatz von Wasser oder Kalilauge. Bei mehrstündigem Erhitzen mit Brom auf 140 bis 145° liefert er *Trichlordibromnitroäthan* $G_2Cl_3Br_2 . N\Theta_2$, das ähnlich wie der feste Chlorkohlenstoff krystallisirt und sich leicht in Aether, schwieriger in Alkohol löst. Die Dämpfe desselben greifen die Schleimhäute an und reizen zu Thränen. Bei 120° spaltet es Brom ab. Wird der oben erwähnte nitrirte Chlorkohlenstoff mit Untersalpetersäure auf 115° erhitzt (1), so entsteht (wahrscheinlich) *Trichlortrinitroäthan* $G_2Cl_3(N\Theta_2)_3$. Dieses bildet federförmige Krystalle, die sich leicht in Aether, heifsem Alkohol und Chloroform lösen. Seine Dämpfe erzeugen eingeathmet Schwindel. Beim Erhitzen explodirt es nicht, scheidet aber Untersalpetersäure ab.

Normale Propylverbindungen.

Ed. Linnemann (2) machte Mittheilung über die reinen normalen Propylverbindungen. Den normalen Propylalkohol erhielt Linnemann einestheils durch Reduction von Propionsäureanhydrid (3), andererseits durch Ueberführung von Propionsäure in Propionsäurealdehyd und Reduction des letzteren (4). Der durch fractionirte Destil-

(1) Bei höherer Temperatur explodiren die Röhren. — (2) Ann. Chem. Pharm. **161**, 18; vorläufige Mittheilung : Ann. Chem. Pharm. **157**, 119. — (3) Jahresber. f. 1868, 488. Das noch etwas Propionsäure enthaltende Anhydrid liefert eine reichere Ausbeute an Alkohol, als das ganz reine. Mittelst 100 g Propionsäure lassen sich 4 g Alkohol darstellen. — (4) Der durch Erhitzen eines Gemenges von propions. und ameisens. Calcium dargestellte, zwischen 46 und 50° siedende Propionsäurealdehyd (vgl. diesen Bericht : Propionsäurealdehyd) wurde in der zwanzigfachen Volummenge Wasser gelöst und die Lösung in Portionen von je 36 cbcm mit 40 g eines 5 Proc. Natrium enthaltenden Amalgams versetzt. Vor und während der allmäligen Zugabe des Amalgams wurde Eis in die Flüssigkeit eingetragen, auch wurde von Zeit zu Zeit die alkalisch gewordene Flüssigkeit vorsichtig angesäuert. Von der zuletzt erhaltenen und mit Potasche gesättigten Flüssigkeit wurde $^1/_4$

Normale Propylverbindungen.

lation annähernd gereinigte Propylalkohol wurde zur völligen Reinigung in das Jodid verwandelt, dieses möglichst sorgfältig nach der von Linnemann (1) beschriebenen Methode fractionirt destillirt, darauf in den Benzoësäureäther verwandelt und dieser nach der Rectification verseift (2). Der *normale Propylalkohol* ist eine farblose, bereits etwas dickliche, stark lichtbrechende und stark alkoholisch riechende Flüssigkeit. Sie brennt leicht mit nicht rufsender, aber stark leuchtender Flamme. Der Alkohol, welcher nach allen Verhältnissen in Wasser löslich ist, wird bei -20^{0} nicht fest und ist optisch inactiv. Der corr. und auf 760 mm Druck reducirte Siedepunkt liegt bei 97·41°. Spec. Gew. = 0·8066 bei 15°. — Das *Propylchlorid* ist eine farblose, leicht bewegliche, angenehm riechende, in Wasser unlösliche, rasch verdampfende Flüssigkeit. Der corr. und red. Siedepunkt liegt bei 46·44°. Spec. Gew. = 0·8959 bei 19°. Das untersuchte Propylchlorid war aus dem aus Gährungsproducten erhaltenen reinen Propyljodid (3) durch 3stündiges Erhitzen mit Quecksilberchlorid auf 130° dargestellt. Getrocknet wurde es mit $P_2\Theta_5$. Propylchlorid entsteht auch bei Einwirkung von Einfach-Chlorjod auf Propyljodid. Der corr. und red. Siedepunkt des so erhaltenen Chlorids lag bei 46·36°. Spec. Gew. = 0·9160 bei 18°. Isopropylchlorid bildet sich dabei nicht. — Das *Propylbromid* ist eine farblose, leicht bewegliche, sehr flüchtige Flüssigkeit, welche einen dem Aethylbromid gleichen Geruch besitzt. Der corr. und red.

abdestillirt, das Destillat zur Entfernung unlöslicher Oele durch ein nasses Filter filtrirt und aus dem Filtrat dann mit Potasche der Alkohol abgeschieden. Man erhält so aus 100 g Propionsäure 2 bis 3 g Propylalkohol (Siedep. 100°). — (1) Jahresber. f. 1871, 40. — (2) Durch besondere Versuche hat Linnemann festgestellt, dafs das Verseifen des Benzoësäureäthers am besten in der Weise geschieht, dafs man den Aether im Wasserbade mit der doppelten Menge Aetzkali erhitzt, das in einer dem Aether gleichen Gewichtsmenge Wasser gelöst ist. Der Alkohol wurde zuerst mit Potasche, dann durch Erhitzen mit 25 Proc. Aetzbaryt auf 105 bis 110° entwässert. — (3) Jahresber. f. 1871, 397.

Siedepunkt liegt bei 70·82⁰. Spec. Gew. = 1·3577 bei 16⁰. Zur Darstellung desselben diente das reine aus Gährungsproducten abgeschiedene Jodür. Dieses durch Erhitzen mit Kupferbromid (1) in Propylbromid überzuführen, gelang nicht. Es wurde daher in den Essigäther verwandelt, dieser verseift, der Alkohol mit rauchender Bromwasserstoffsäure 4 Stunden lang auf 120 bis 130⁰ erhitzt und das in üblicher Weise gereinigte Bromid mit $P_2Θ_5$ getrocknet. — Das *Monobrompropylbromid* erhält man durch 4stündiges Erhitzen von 5 g Propylbromid mit 6·5 g Brom auf 130 bis 140⁰, Destilliren des Productes mit Wasser, Waschen mit Kalilauge und Wasser, Trocknen mit P_2O_5 und Rectificiren. Der corr. und red. Siedepunkt liegt zwischen 141 und 142⁰. Spec. Gew. = 1·9469 bei 15⁰. Es ist identisch mit Propylenbromid, welch letzteres auch durch Bromiren von Isopropylbromid entsteht. Aus ganz reinem Propylen dargestelltes Propylenbromid hatte den corr. und red. Siedep. 141·61⁰ und ein spec. Gew. = 1·9463 bei 17⁰. Bei Behandlung mit Eisessig und Zink entwickelt das Monobrompropylbromid reines Propylen, bei 6stündigem Erhitzen mit 6 Vol. Wasser auf 200⁰ liefert es Aceton. — Das aus dem oben erwähnten reinen Propylalkohol mittelst Jodwasserstoffsäure in bekannter Weise dargestellte, mit $P_2Θ_5$ getrocknete *Propyljodid* ist eine farblose, leicht bewegliche, stark lichtbrechende, dem Aethyljodid ähnlich riechende Flüssigkeit, welche sehr rasch verdunstet. Es löst etwas Wasser und wird nur von $P_2Θ_5$ leicht und vollständig entwässert. Der corr. und red. Siedepunkt liegt bei 102·20⁰. Spec. Gew. = 1·7610 bei 16⁰. Bei 96stündigem Erhitzen von Propyljodid mit 4 Vol. wässeriger rauchender Jodwasserstoffsäure auf 150⁰ wird es nicht verändert und es ist daher die Verallgemeinerung, welche Butlerow (2) aus einem ähnlichen Versuche mit Aethyljodid folgerte, für das Propyljodid dahin zu berich-

Normale Propylverbindungen.

(1) Jahresber. f. 1870, 941. — (2) Jahresber. f. 1867, 548.

Normale Propylverbindungen.

tigen, dafs dieses Jodid mit Jodwasserstoff nicht leicht Hydrür liefert. Wird Propyljodid mit dem 6fachen Volum Wasser 24 Stunden auf 100° erhitzt, so lösen sich ca. 36 Proc. unter Bildung von Jodwasserstoff und Propylalkohol auf. Es entstehen dabei keine Isopropylverbindungen. Läfst man eine Lösung von Propyljodid in Eisessig auf Quecksilberoxyd oder Silberoxyd einwirken, so erfolgt die Reaction im Wasserbade sehr rasch. Es entsteht neben sehr wenig Propylen Propyläther, Essigsäurepropyläther und Propylalkohol. Auch hierbei bildet sich keine Spur von Isopropylverbindungen. Der *Propyläther* ist eine auf Wasser schwimmende, bei 82 bis 86° siedende Flüssigkeit von reinem Aethergeruch. Der durch Einwirkung dieses reinen Propyljodids auf essigs. Silber (dargestellt aus der früher (1) erwähnten reinen Essigsäure vom corr. und red. Siedep. 118·10°) erhaltene *Essigsäurepropyläther* ist eine farblose, leicht bewegliche, sehr flüchtige Flüssigkeit, welche dem Essigäther ähnlich, zugleich etwas nach Obst riecht. Er brennt mit leuchtender Flamme. Bei 16° löst er etwa 0·05 seines Volums Wasser auf und ist bei derselben Temperatur in 60 Vol. Wasser auflöslich. Der corr. und red. Siedepunkt liegt bei 101·98°. Spec. Gew. = 0·8992 bei 15°. — Der *Propionsäurepropyläther* ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit. Er löst etwas Wasser und ist selbst in Wasser nicht ganz unlöslich. Er riecht schwach, erst einfach ätherisch, dem Essigsäureäthyläther ähnlich, zugleich nach Birnen. Der corr. und red. Siedepunkt liegt bei 122·44°. Spec. Gew. = 0·8885 bei 13°. Der Aether wurde wie der vorige dargestellt. Die dabei verwandte früher (2) beschriebene Propionsäure hatte den corr. und red. Siedep. 140·71°. — Der *Buttersäurepropyläther* ist eine farblose, anderen Buttersäureäthern ähnlich riechende Flüssigkeit, die leicht etwas Wasser löst, in Wasser aber sehr schwer löslich ist. Der

(1) Jahresber. f. 1871, 548. — (2) Jahresber. f. 1871, 555.

corr. und red. Siedepunkt liegt bei 143·42°. Spec. Gew. = 0·8789 bei 15°. Dargestellt wurde der Aether durch Einwirkung von Propyljodid auf butters. Silber, das aus der früher (1) erwähnten Gährungsbuttersäure vom corr. und red. Siedep. 162·30° erhalten worden war. — Der *Benzoësäurepropyläther* ist eine farblose, dickliche, sehr stark lichtbrechende, fast geruchlose Flüssigkeit, deren Dampf zum Husten reizt. Er löst sehr wenig Wasser auf und ist selbst darin so gut wie unlöslich. Der corr. und red. Siedepunkt liegt bei 229·47°. Spec. Gew. = 1·0316 bei 16°. Er wurde durch Behandlung von benzoës. Silber mit Propyljodid, Ausziehen mit Aether u. s. w. dargestellt.

Normaler Propylalkohol in Isopropylalkohol.

Ed. Linnemann (2) theilte weiter eine Untersuchung mit über die Umwandlung von normalem Propylalkohol in Isopropylalkohol. Linnemann erhielt aus normalem Propylamin (3) bei der Zersetzung seines salpetrigs. Salzes (4)

(1) Jahresber. f. 1871, 571. — (2) Ann. Chem. Pharm. **161**, 43; vorläuf. Mittheilung: Ann. Chem. Pharm. **157**, 119. — (3) Vgl. diesen Bericht: Amine der Fettreihe. — (4) Man löst zweckmäfsig 14 g salzs. Propylamin in 300 cbcm Wasser, versetzt mit 30 g salpetrigs. Silber, zerreibt das Ganze sorgfältigst in einer Reibschale, filtrirt ab und destillirt vom Filtrate 200 bis 250 cbcm ab. Den Rückstand läfst man erkalten, filtrirt von auskrystallisirtem salpetrigs. Silber ab und destillirt das Filtrat in Portionen von 10 bis 20 cbcm, zuletzt bis zur Trockne und trocknen Destillation. Aus dem wässerigen Destillat wird der Alkohol in bekannter Weise abgeschieden. Zur Reinigung wird der mit Potasche entwässerte, aus dem Wasserbad abdestillirte Alkohol durch Sättigen mit Jodwasserstoff in Jodür, dieses nach der Rectification in Chlorür und letzteres, nach Reinigung durch fractionirte Destillation, wieder durch 24-stündiges Erhitzen mit 8 bis 10 Vol. Wasser in Alkohol zurückverwandelt. Das so erhaltene mit Potasche vollständig entwässerte Product wurde unter guter Kühlung und unter Umrühren zu $1^1/_2$ Th. fein gepulvertem, entwässertem Chlorcalcium gegossen, die erstarrte Masse rasch gepulvert und so lange über Schwefelsäure im Vacuum liegen lassen, bis jede Spur eines Geruches nach Isopropyläther verschwunden war. Darauf wurde der Alkohol durch Zersetzen der Chlorcalciumverbindung mit Wasser abgeschieden und schliefslich mit gepulvertem Aetzbaryt getrocknet. Aus 14 g salzs. Propylamin erhält man etwa 3·8 g rohen Alkohol.

Normaler Propylalkohol in Isopropylalkohol.

Isopropylalkohol. Die Bildung der Isopropylverbindung findet erst bei der Zersetzung des normalen salpetrigs. Propylamins statt; denn durch einen eigens angestellten Versuch überzeugte sich Linnemann, dafs bei Umwandlung des normalen salzs. Propylamins in das Salpetrigsäuresalz keine Isomerisirung der normalen Propylbase stattfindet. Der rohe Alkohol enthält *Nitrosodipropylamin*, das sich nach folgender Gleichung bildet :



$$2\,\Theta_3H_9N.NH\Theta_2 - N_2 - 3\,H_2\Theta = \Theta_6H_{14}N_2\Theta.$$

Es bleibt als Destillationsrückstand, wenn man den mit Potasche entwässerten Alkohol aus dem Wasserbade destillirt. Der auf diese Weise gewonnene *Isopropylalkohol* hat den corr. und auf 760 mm Druck reducirten Siedep. 82·85°. Spec. Gew. = 0·7876 bei 16°. Der corr. und red. Siedepunkt des daraus mit Jodwasserstoff dargestellten *Isopropyljodürs* liegt bei 89·50°. Spec. Gew. = 1·7109 bei 15°. Die Haloïdderivate des Isopropylalkohols zerlegen sich auffallend leicht mit Wasser, insofern sich das Jodür, das Bromür und das Chlorür bei 48 stündigem Erhitzen auf 100° in je 12, 8 und 6 Vol. Wasser auflösen. Der durch Einwirkung einer mit Aether verdünnten Lösung von Isopropyljodür auf benzoës. Silber unter Entwickelung von Propylen entstehende *Benzoësäureïsopropyläther* hinterbleibt beim Verdunsten der ätherischen Lösung als schwach gelb gefärbter, öliger, in Wasser unlöslicher Syrup, der sich beim Erhitzen in Propylen und Benzoësäure zersetzt. Bei der Leichtigkeit, mit der normaler Propylalkohol in Propylen, Propylenbromid (einfach gebromtes Propylbromid) oder Propylenchlorid umzuwandeln ist, müssen auch alle Reactionen, welche von diesen Körpern zum Aceton oder zum Isopropylalkohol führen, als eben so viele Wege zur Umwandlung des normalen Propylalkohols in Isopropylalkohol betrachtet werden. Das zu den folgenden Versuchen verwandte *Propylenbromid* wurde aus Jodallyl (durch Behandlung der Lösung desselben in Eisessig mit granu-

Normaler Propylalkohol in Isopropylalkohol.

lirtem Zink u. s. w.) dargestellt und durch fractionirte Destillation gereinigt. Zur Entfernung einer Spur Jod wurde es in Berührung mit Silberblech mehrere Wochen lang dem Sonnenlichte ausgesetzt. Das so gereinigte Propylenbromid, dessen corr. und red. Siedepunkt bei 141·61° liegt, ist eine farblose, schwere, angenehm riechende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1·9463 bei 17·5°. Durch Wasserstoff im status nascendi wird das Propylenbromid in Propylen und in analoger Weise das *Monobrompropylenbromid* in Monobrompropylen übergeführt. Erhitzt man Propylenbromid mit 4 Vol. cencentrirter, destillirter, schwach rauchender Jodwasserstoffsäure 100 Stunden auf 150°, so entsteht wesentlich Isopropylbromür. Siedep. 61 bis 63°. Spec. Gew. = 1·248 bei 20°. Bei 6stündigem Erhitzen von Propylenbromid mit 5 Vol. Wasser auf 170 bis 180° entsteht gewöhnliches Aceton. *Monobrompropylen* (1) wird durch Wasserstoff im status nascendi nicht angegriffen; bei 30-stündigem Erhitzen mit 20 Vol. Wasser auf 180 bis 200° liefert es Aceton. Das *Propylenchlorid* (2) verhält sich gegen Zink und Eisessig oder gegen Natriumamalgam ganz anders wie das Propylenbromid. Während sich hier heftig Propylen entwickelt, liefert das Propylenchlorid keine nachweislichen Mengen von Propylen, in saurer Lösung bleibt es sogar ganz unverändert. Wird Propylen-

(1) Das Monobrompropylen wurde durch Vermischen von 50 g Propylenbromid mit 50 g Aetzkali, gelöst in 150 cbcm Alkohol, 12-stündiges Stehenlassen der Mischung und zweistündiges Erhitzen am Rückflußkühler dargestellt. Das in bekannter Weise gereinigte Monobrompropylen hat den corr. und red. Siedep. 57·60°. Spec. Gew. = 1·4110 bei 15°. — (2) Zur Darstellung des zu diesen Versuchen dienenden Propylenchlorids wurde einmal reines, mittelst Zink und Essigsäure aus reinem Propylenbromid dargestelltes Propylen, das anderemal Propylen, welches auf gleiche Weise aus Allyljodid bereitet war, verwendet. Das durch Behandlung des Propylens mit Chlor erhaltene und rectificirte Propylenchlorid ist eine farblose, leicht bewegliche, angenehm riechende Flüssigkeit, deren corr. und red. Siedep. bei 96·82° liegt. Spec. Gew. = 1·1656 bei 14°.

Normaler Propylalkohol in Isopropylalkohol.

chlorid 24 Stunden lang mit 10 Vol. wässeriger concentrirter Jodwasserstoffsäure erhitzt, so geht es fast vollständig über in Isopropylchlorür (Siedep. 36 bis 37° unter einem Druck von 730 mm; spec. Gew. 0·8722 bei 14°). Bei 2stündigem Erhitzen von Propylenchlorid mit 20 Vol. Wasser auf 210 bis 220° entsteht Aceton und Propionsäurealdehyd. Auf *Monochlorpropylen* wirkt Eisessig und Zink nicht ein, während es von Natriumamalgam verändert wird. Bei 30stündigem Erhitzen mit 10 Vol. Wasser auf 140 bis 180° liefert das Monochlorpropylen leicht Aceton. Linnemann hat auch vergleichende Versuche mit *Methylbromacetol* und *Methylchloracetol* angestellt. Das Methylbromacetol (1) war aus Aceton und PCl_3Br_2 dargestellt. Siedep. 115 bis 118°; spec. Gew. = 1·39. Das Methylchloracetol war in bekannter Weise aus PCl_5 und Aceton erhalten. Der corr. und red. Siedepunkt desselben liegt bei 69·69°. Spec. Gew. = 1·827 bei 16°. Das Methylchloracetol liefert weder in saurer noch in alkalischer Lösung bei Einwirkung von Wasserstoff im status nascendi einen Kohlenwasserstoff. Methylbromacetol entwickelt mit Zink und Eisessig heftig *Propylwasserstoff*. Bei sechsstündigem Erhitzen von Methylchloracetol mit 8 Vol. Wasser auf 130 bis 140° wird es durchaus nicht verändert, aber bei 30stündigem Erhitzen auf 160 bis 180° löst es sich unter Bildung von Aceton. Ebenso wird es gänzlich in Aceton übergeführt, wenn man es mit wässeriger Jodwasserstoffsäure 6 Stunden lang auf 130 bis 140° erhitzt. — Es streben demnach alle Propylenderivate vorwiegend dem Typus Aceton oder Isopropylalkohol zu. So liefert Propylen mit Haloïdsäure leicht Isopropylderivate, Propylenglycol (2) mit Jodwasserstoff Isopropyljodür; so erzeugen auch Propylenoxyd (3) sowie Propylenoxychlorid (4) mit Wasserstoff im status nascendi

(1) Ann. Chem. Pharm. 138, 125. — (2) Jahresber. f. 1861, 655. — (3) Jahresber. f. 1866, 307. — (4) Jahresber. f. 1867, 568.

Isopropylalkohol. Letztere Reaction hat man durch die Annahme zu erklären versucht, es gehe hierbei das Oxychlorid zuerst in Propylenoxyd über, und zugleich die Meinung ausgesprochen, in saurer Lösung würde ein solches Oxychlorid normalen Propylalkohol liefern. Linnemann hat sich jedoch überzeugt, dafs der aus Essigsäure durch Zink freiwerdende Wasserstoff das Chlor des *Propylenoxychlorids* nicht resubstituirt. — Am Schlusse Seiner Abhandlung giebt Linnemann eine Zusammenstellung der jetzt bekannten Methoden, nach denen es gelingt, von Isopropylderivaten zu normalen Propylverbindungen zu gelangen.

Nichtexistenz einer Verbindung von Propylalkohol mit Wasser.

J. Pierre und Ed. Puchot (1) schliefsen aus Versuchen über das Verhalten einer Mischung von Propylalkohol und Wasser bei der Destillation (2), dafs eine chemische Verbindung von Propylalkohol mit Wasser (3) nicht existirt.

Isopropylsulfalkohol.

Ad. Claus und Keerl (4) haben Isopropylsulfalkohol durch Einwirkung von Isopropyljodid auf eine alkoholische Lösung von Kaliumsulfhydrat dargestellt. Zweckmäfsig läfst man die Mischung erst einige Zeit in der Kälte stehen, destillirt dann durch langsames Erwärmen etwa die Hälfte ab und fällt aus dem Destillat den Sulfalkohol durch Wasser. Beim Rectificiren des mit Wasser gewaschenen und

(1) Compt. rend. 74, 511; Ann. chim. phys. [4] 25, 236. — (2) Wird ein solches Gemenge destillirt, so geht anfänglich immer ein gegen 88·5° siedendes Product über, dessen Menge um so gröfser ist, je mehr sich die beiden Gemengtheile dem Verhältnifs von 2·78 Mol. Wasser auf 1 Mol. Propylalkohol nähern. Ein nach diesem Verhältnifs dargestelltes Gemenge destillirt ohne Spaltung constant bei 88·3°. Ist das Verhältnifs beider Gemengtheile ein anderes als das angegebene, so bleibt der im Ueberschufs vorhandene Körper gegen Ende der Destillation in reinem Zustande im Destillationsgefäfs zurück. Das Gemenge von 2·78 Mol. Wasser auf 1 Mol. Propylalkohol hat ein spec. Gew. = 0·854. Kochsalz entzieht ihm bei gewöhnlicher Temperatur Wasser und hinterläfst ein Gemenge von 1·18 Mol. Wasser auf 1 Mol. Propylalkohol; durch Potasche läfst es sich vollständig entwässern. — (3) Jahresber. f. 1869, 358. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 659.

Isopropylsulfalkohol. mit $CaCl_2$ getrockneten Productes geht etwa $^2/_3$ zwischen 56 bis 65° über, während der Rest erst bei viel höherer Temperatur destillirt. Wird bei der Darstellung des Sulfalkohols das Isopropyljodid mit der Kaliumsulfhydratlösung gleich von vornherein bis zum Siedepunkt des Alkohols erhitzt und das Erhitzen einige Zeit fortgesetzt, so erhält man von der zwischen 56 und 65° siedenden Fraction nur sehr geringe Mengen. Durch Rectification des zwischen 56 und 65° siedenden Productes läfst sich der Isopropylsulfalkohol fast rein darstellen. Er erleidet beim Destilliren partielle Zersetzung unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff, siedet zwischen 57 und 60°, ist leichter als Wasser, mit Alkohol und Aether mischbar und auch in Wasser nicht ganz unlöslich. Aus der wässerigen Lösung fällt Quecksilberchlorid die *Quecksilberverbindung* als weifsen flockigen Niederschlag, der allmählich krystallinisch wird und auch in kochendem Wasser unlöslich ist. Concentrirte Salpetersäure wirkt sehr heftig auf Isopropylsulfalkohol ein; verdünnte Salpetersäure reagirt erst beim Erwärmen, indem sich das Oel unter vorübergehender tief dunkelrother Färbung löst. In beiden Fällen entsteht neben Schwefelsäure *Isopropylsulfonsäure* C_3H_7-SO_2-OH, die beim Abdampfen als strahlich krystallinische Masse hinterbleibt. Durch Ueberführen in das Bleisalz, Abfiltriren der Lösung vom schwefels. Blei, Ausfällen mit Schwefelwasserstoff und wiederholtes Eindampfen wird sie ganz rein erhalten. Sie schmilzt unter 100° und bildet meist gut krystallisirende Salze. Dieselbe Säure erhält man durch Behandeln von Isopropyljodid mit schwefligs. Kalium.

Isomere Propylenbromide. Nach E. Reboul (1) liefert Allylbromid, wie schon Geromont (2) fand, bei Einwirkung von Bromwasserstoffsäure zwei isomere Propylenbromide. In sehr concentrir-

(1) Compt. rend. **74**, 613, 669 u. 944. — (2) Jahresber. f. 1871, 407.

ter Lösung (bei 6° gesättigt) vereinigt sich die Bromwasserstoffsäure leicht schon in der Kälte mit Allylbromid, unter Bildung eines Gemenges von gewöhnlichem, bei 143 bis 145° siedendem *Propylenbromid* und dem damit isomeren, bei ca. 162° siedenden Körper, den Reboul *Bromwasserstoffallylbromid* nennt. Letztere Verbindung, die auf diese Weise nur in geringerer Menge gebildet wird, entsteht neben Allylbromid, wenn man Bromwasserstoffgas in kühl gehaltenen Allylalkohol bis zur Sättigung einleitet und kann durch Destillation leicht rein erhalten werden; Propylenbromid tritt dabei nicht in irgend erheblicher Menge auf. Ihr spec. Gew. ist bei 19° = 1·93, während das des Propylenbromids bei dieser Temperatur = 1·94 ist. Wird das Bromwasserstoffallylbromid mit alkoholischer Kalilauge auf 100° erhitzt, so liefert es Allylbromid resp. Aethylallyläther. — Eine dritte Verbindung $C_3H_6Br_2$ erhält man mit Leichtigkeit durch directe Vereinigung von Bromwasserstoff mit Allylen. Es entstehen hierbei zwei Verbindungen: *Zweifach-Bromwasserstoffallylen* $C_3H_6Br_2$, dessen Menge etwa $^9/_{10}$ des ganzen Productes beträgt, und *Bromwasserstoffallylen* C_3H_5Br. Diese Verbindungen erhält man am Leichtesten, indem man über Quecksilber abgesperrtes Allylen durch sehr concentrirte wässerige Bromwasserstoffsäure absorbiren läfst. Das Zweifach-Bromwasserstoffallylen siedet bei 114 bis 115° und riecht viel weniger angenehm als Propylenbromid. Spec. Gew. = 1·875 bei 10°. Dasselbe ist identisch mit dem früher von Reboul (1) beschriebenen Bromwasserstoffmonobrompropylen, dessen Siedep. bei 115° liegt. Reboul ist der Ansicht, dafs es auch mit Linnemann's (2) Methylbromacetol identisch sei und ihm die Formel CH_3 CBr_2-CH_3 zukomme. Mit alkoholischer Kalilauge liefert es Bromwasserstoffallylen, es erfolgt aber diese Zersetzung schwieriger und unvollstän-

Isomere Propylenbromide.

(1) Jahresber. f. 1870, 447. — (2) Dieser Bericht S. 316.

Isomere Propylenbromide.

diger als beim Propylenbromid. Das Bromwasserstoffallylen CH_3-CBr-CH_2 (isomer mit dem Brompropylen CH_3-CH-CHBr) siedet unter einem Druck von 740 mm bei 48 bis 49°. Spec. Gew. = 1·39 bei 9°. Versetzt man es unter guter Kühlung allmählich mit Brom, so entsteht ein bei 190° vollständig unzersetzt siedendes *Tribromid* CH_3-CBr_2-CH_2Br, welches isomer ist mit Brompropylenbromid (Siedepunkt 194 bis 196°) (1), mit Isotribromhydrin (Siedep. 217°) (2) und mit Tribromhydrin (Siedep. 180°) (3). Das Bromwasserstoffallylen unterscheidet sich von dem Brompropylen besonders durch das Verhalten gegen rauchende, bei 10° gesättigte Bromwasserstoffsäure. Während ersteres dadurch in Zweifach-Bromwasserstoffallylen verwandelt wird, ohne dafs Spuren von Propylenbromid entstehen, liefert das Brompropylen dagegen damit langsam hauptsächlich Propylenbromid. Das aus Methylbromacetol entstehende Brompropylen verhält sich gegen Bromwasserstoff wie das Bromwasserstoffallylen. Dasselbe ist der Fall bei dem Brompropylen, welches aus der Bromwasserstoffverbindung des gebromten Propylens (4) mit alkoholischer Kalilauge wieder erhalten wird. — Nach Reboul liefert das früher von Ihm (5) beschriebene Jodwasserstoffmonobrompropylen C_3H_6BrJ bei Behandlung mit alkoholischer Kalilauge, das oben beschriebene Bromwasserstoffallylen (Siedep. 48 bis 49°) neben etwas Jodwasserstoffallylen. Dieses Bromwasserstoffallylen giebt bei Einwirkung von concentrirter Jodwasserstoffsäure in der Kälte verhältnifsmäfsig rasch wieder Jodwasserstoffmonobrompropylen (Siedepunkt 147 bis 148°). Das Allylen verbindet sich nach Reboul langsam auch mit Chlorwasserstoffsäure in der Kälte, wenn man letztere möglichst concentrirt anwendet. Das Product besteht aus zwei Chloriden, unter denen die bei 60 bis 70°

(1) Jahresber. f. 1857, 462. — (2) Jahresber. f. 1857, 463 u. 475 Anm. (2). — (3) Jahresber. f. 1856, 602. — (4) Jahresber. f. 1870, 447. — (5) Daselbst.

siedende, wahrscheinlich mit *Methylchloracetol* identische Verbindung $C_3H_6Cl_2$ bei weitem vorwiegt.

Propylenchlorobromid und chlorojodid.

C. Friedel und R. D. Silva (1) erhielten Propylenchlorobromid C_3H_6ClBr (2), indem Sie Propylenbromid mit Quecksilberchlorid am Rückflufskühler erhitzten (3). Bei Anwendung von 200 g Propylenbromid ist die Umwandlung nach 8- bis 10stündigem Kochen vollendet. Das Propylenchlorobromid ist eine farblose, bei 120° siedende Flüssigkeit. Spec. Gew. bei 0° = 1·585, bei 16° = 1·475. Dampfdichte = 5·52 (ber. = 5·45). Erwärmt man es gelinde mit alkoholischer Kalilauge, so entsteht *Monochlorpropylen*, das bei 25 bis 30° siedet, sich unter Zischen mit Brom zu $C_3H_5ClBr_2$ (Siedep. 170°) vereinigt und bei Behandlung mit Chlor im Schatten *Dichlorpropylen* $C_3H_4Cl_2$ (Siedep. 92 bis 96°) liefert; letzteres verbindet sich mit Brom zu dem bei 200 bis 205° siedenden *Chlorobromür* $C_3H_4Cl_2Br_2$. Dieses Monochlorpropylen ist daher identisch mit dem durch Behandlung von Methylchloracetol (4) und Propylenchlorid (5) mit alkoholischer Kalilauge entstehenden. Es kommt demnach obigem Propylenchlorobromid die Formel CH_3-$CHCl$-CH_2Br zu. — Friedel und Silva haben ferner durch Einleiten von Propylen (aus Allyljodid, Zink und Salzsäure) in eine klare concentrirte wässerige Lösung von Einfach-Chlorjod das Propylenchlorojodid (6) erhalten. Es destillirt unter einem Druck von 10 bis 12 mm bei 40 bis 43° und siedet auch unter gewöhnlichem Druck unzersetzt bei 149°. Spec. Gew. bei 0° = 1·933, bei 25° = 1·889. Da es bei Behandlung mit alkoholischer Kali-

(1) Bull. soc. chim. [2] 17, 532. — (2) Jahresber. f. 1870, 419. — (3) Erhitzt man in zugeschmolzenen Röhren auf 170°, so kann zwar eine vollständige Umwandlung des Propylenbromids in Chlorid erreicht werden, allein das Gemenge schwärzt sich stark und es bildet sich viel Chlorpropylen und Salzsäure, weshalb sich diese Methode nicht gut zur Darstellung des *Propylenchlorids* anwenden läfst. — (4) Jahresber. f. 1859, 337. — (5) Jahresber. f. 1859, 338. — (6) Jahresber. f. 1868, 394.

lauge das Chlorpropylen liefert, das auch aus Methylchloracetol erhalten wird, so scheint ihm die Formel CH_3-CHCl-CH_2J zuzukommen. Beim Erhitzen mit Quecksilberchlorid auf 100° liefert das Propylenchlorojodid leicht *Propylenchlorid.* Läfst man Propylen auf trockenes Einfach-Chlorjod einwirken, so entsteht Propylenchlorid, indem das zuerst gebildete Chlorojodid durch das Chlorjod unter Abscheidung von Jod zerlegt wird.

Dichlorpropylene. C. Friedel und R. D. Silva (1) machten Mittheilung über drei isomere Dichlorpropylene $C_3H_4Cl_2$ (2), denen Sie die folgenden Formeln beilegen :

I. Dichlorpropylen vom Siedep. 75° : CH_3-CCl-CHCl ;
II. " " " 94° : CH_2Cl-CCl-CH_2 ;
III. " " " 106° : CH_2Cl-CH-CHCl.

I. *Dichlorpropylen vom Siedep. 75°* entsteht beim Erhitzen von Chlormethylchloracetol CH_2Cl-CCl_2-CH_3 mit Wasser (3). Es ist in dem dabei ungelöst bleibenden schwarzen Rückstand neben Dichlorpropylen vom Siedep. 94° enthalten und kann von letzterem, das in dem Gemenge vorherrscht, durch fractionirte Destillation getrennt werden. Bei Behandlung des Chlormethylchloracetols mit alkoholischer Kalilauge erhält man im Gegentheil nur kleine Mengen des bei 94° siedenden Dichlorpropylens, während das bei 75° siedende in gröfserer Menge auftritt. Letzteres ist auch unter den bei Einwirkung von Chlor auf Monochlorpropylen (4) im Schatten entstehenden Producten vorhanden und kann aus dem zwischen 80 und 90° siedenden Theil durch Behandlung mit einer unzureichenden Menge Brom und Fractioniren des Productes abgeschieden werden. Es verbindet sich viel weniger begierig mit Brom als die bei 94° siedende Chlorverbindung und liefert ein

(1) Compt. rend. **74**, 805 u. **75**, 81; Bull. soc. chim. [2] **17**, 386. — (2) Vgl. hierzu : Acroleïnchlorid $C_3H_4Cl_2$ (Siedep. 84·5°), Jahresber. f. 1860, 305; f. 1864, 332 u. 333. — (3) Dieser Bericht S. 329. — (4) Jahresber. f. 1871, 404.

gegen 190° unter theilweiser Zersetzung siedendes *Dichlordibrompropan* $C_3H_4Cl_2Br_2$. Beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge auf 160° liefert es einen zwiebelartig riechenden Aether, der mit ammoniakalischer Silberlösung einen weifsen Niederschlag giebt. Dichlorpropylene.

II. Das *Dichlorpropylen vom Siedep. 94°* erhielten Friedel und Silva, als Sie nach den Angaben Reboul's (1) das zweifach-chlorwasserstoffs. Glycid $C_3H_4Cl_2$ (Siedep. 101 bis 102°) durch Einwirkung von Kali auf Trichlorhydrin darzustellen versuchten. Nach mehreren Destillationen des Reactionsproductes ging der gröfste Theil bei 94° über und nur wenige Tropfen destillirten bei 100 bis 105°. Beide Fractionen hatten die Zusammensetzung $C_3H_4Cl_2$. Dafs das bei 94° siedende Dichlorpropylen auch beim Erhitzen von Chlormethylchloracetol mit Wasser und mit alkoholischer Kalilauge entsteht, wurde schon oben erwähnt. Es ist identisch mit dem früher von Friedel und Silva (2) durch Behandlung von Monochlorpropylen mit Chlor im Schatten erhaltenen Product. Das spec. Gew. desselben ist bei 0° = 1·236, bei 25° = 1·204. Mit Brom liefert es ein sehr beständiges, bei 205° siedendes *Dichlordibrompropan* $C_3H_4Cl_2Br_2$, dessen spec. Gew. bei 0° = 2·161, bei 25° = 2·112 ist. Erhitzt man das bei 94° siedende Dichlorpropylen mit bei 6° gesättigter Salzsäure auf 100 bis 105°, so bildet sich leicht *Monochlormethylchloracetol* (Siedep. 125°) (3). Beim Erhitzen des Dichlorpropylens vom Siedep. 94° mit alkoholischer Kalilauge entsteht ein gechlorter Aether $C_3H_4Cl-O-C_2H_5$, der bei 110° siedet. Das spec. Gew. desselben ist bei 0° = 1·011, bei 21·5° = 0·995.

III. Das *Dichlorpropylen vom Siedep. 106°* (Reboul's (4) zweifach-chlorwasserstoffs. Glycid) erhält man

(1) Jahresber. f. 1860, 460. — (2) Jahresber. f. 1871, 404. — (3) Dieser Bericht S. 329. — (4) Jahresber. f. 1860, 460.

Dichlorpropylene.

neben wenig Trichlorhydrin bei Behandlung von Dichlorhydrin mit Phosphoroxychlorid. Die Bildung des Dichlorpropylens erfolgt in der Weise, dafs die bei der Reaction des Phosphoroxychlorids auf einen Theil des Dichlorhydrins $C_3H_6Cl_2O$ entstehende Phosphorsäure einem anderen Theil des Dichlorhydrins Wasser entzieht. Dafs dem so ist, haben Friedel und Silva nachgewiesen, indem Sie Dichlorhydrin (aus Epichlorhydrin und Salzsäure) mit wasserfreier Phosphorsäure gelinde erwärmten, nach dem Erkalten mit Wasser versetzten und destillirten, wobei mit den Wasserdämpfen, das bei 106° siedende Dichlorpropylen reichlich überging. Bei Behandlung des (mit dem Dichlorhydrin isomeren) *Allylalkoholchlorids* $C_3H_5Cl_2 . OH$ (1) mit wasserfreier Phosphorsäure wurden kaum einige Tropfen einer Flüssigkeit von nicht constantem Siedepunkt erhalten. Das aus Dichlorhydrin und Phosphoroxychlorid erhaltene Dichlorpropylen besafs einen stechenden Geruch, der wohl von Acroleïn herrührte, da er bei Behandlung mit Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure verschwand. In reinem Zustande besitzt es einen an den der beiden anderen Dichlorpropylene erinnernden Geruch. Spec. Gew. bei 0° = 1·250, bei 25° = 1·218. Mit Brom verbindet es sich weniger lebhaft als das bei 94° siedende Dichlorpropylen und liefert ein bei 220 bis 225° siedendes *Dichlordibrompropan* $C_3H_4Cl_2Br_2$, dessen spec. Gew. bei 0° = 2·190, bei 25° = 2·147 ist. Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure (bei 6° gesättigt) auf 100 oder 150° schwärzt sich dieses Dichlorpropylen und verbindet sich nicht mit Chlorwasserstoff. Erwärmt man es mit alkoholischer Kalilauge auf 100°, so entsteht neben etwas *Propargyläther* (2) ein zwischen 120 und 125° siedender Aether $C_3H_4Cl\text{-}O\text{-}C_2H_5$; spec. Gew. bei 0° = 1·021, bei

(1) Jahresber. f. 1870, 459. Dem *Dichlorhydrin* aus Epichlorhydrin geben Friedel uud Silva die Formel $CH_2Cl\text{-}CH(OH)\text{-}CH_2Cl$, dem Dichlorhydrin aus Allylalkohol und Chlor die Formel $CH_2Cl\text{-}CHCl\text{-}CH_2(OH)$. — (2) Jahresber. f. 1871, 409.

25° = 0·994. Dieser Aether verbindet sich ziemlich lebhaft mit Brom und liefert einen gegen 220° unter Bräunung und Bromwasserstoffentwicklung destillirenden Körper; in dem Destillat finden sich Krystallblättchen.

Natrium wirkt, nach E. A. Letts (1), in der Kälte nur wenig auf Glycerin ein, aber beim Erwärmen tritt unter Wasserstoffentwicklung eine heftige Reaction ein, wobei das Glycerin verkohlt und das Natrium sich zum Glühen erhitzt. Mäfsigt man die Einwirkung durch Anwendung von Natriumamalgam, so erhält man eine gummiartige Masse, welche beim Erkalten erstarrt und sich auf Zusatz von Alkohol zu einem weifsen krystallinischen Pulver zusammenzieht. Derselbe Körper entsteht durch Erhitzen von Glycerin mit trockenem Natriumäthylat, wobei Alkohol frei wird. Er wird am leichtesten in der Weise erhalten, dafs man Natrium in Alkohol löst und Glycerin hinzufügt, worauf sich nach wenigen Augenblicken kleine, sternförmig gruppirte, äufserst zerfliefsliche Krystalle abscheiden, die der Formel $C_3H_5(\Theta H)_2(\Theta Na)$ + $C_2H_6\Theta$ entsprechen und ihren Krystallalkohol bei 100° verlieren (2). Das Mononatriumglycerat $C_3H_5(\Theta H)_2(\Theta Na)$ ist ein weifses sehr zerfliefsliches Pulver, welches beim Erhitzen nicht schmilzt und sich oberhalb 245° zersetzt, wobei der Geruch nach Acroleïn auftritt. Mit Wasser liefert es Glycerin und Natron. Bei Einwirkung von Chlorcyan auf in Alkohol suspendirtes Natriumglycerat scheidet sich unter Wärmeentwicklung Chlornatrium aus und beim Verdunsten der alkoholischen Lösung hinterbleibt ein brauner, süfs schmeckender, in Aether unlöslicher Syrup, der sich beim Erhitzen unter Ammoniakentwickelung zersetzt und durch Säuren unter Aufbrausen zerlegt wird.

Mononatriumglycerat.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 159; Chem. Soc. J. [2] **10**, 450. – (2) Sie werden über Schwefelsäure, aber nicht im Vacuum getrocknet.

Monoallylin und Glycerinäther.

B. Tollens (1) hat das *Monoallylin* von Neuem dargestellt und nachgewiesen, daſs es nicht mit dem Glycerinäther identisch ist, wie dieſs Linnemann und v. Zotta (2), sowie v. Gegerfelt (3) annahmen. Tollens fand Seine (4) früheren Angaben bezüglich des Monoallylins, das Er aus dem bei der Rectification des rohen Allylalkohols bleibenden Syrup darstellte, bestätigt (5). Dieser Allylalkohol-Rectificationsrückstand enthielt auch Glycerinäther. Letzterer ist eine bei 169 bis 172° siedende, farblose, fast geruchlose, mit Wasser in jedem Verhältniſs mischbare Flüssigkeit (6). Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird er zuerst wenig verändert, beim Concentrirtwerden der Flüssigkeit tritt jedoch bald Gelbfärbung und Entwicklung heftig reizender, ammoniakalische Silberlösung stark reducirender Dämpfe ein. Glycerinäther reagirt in wässeriger Lösung nicht auf Brom der erste Tropfen Brom färbt die Lösung roth und es entsteht keine Oelausscheidung (Unterscheidung von Monallylin). Der wasserfreie Glycerinäther dagegen wird unter Bromwasserstoffbildung angegriffen. — Durch die Beobachtungen von Linnemann und v. Zotta bezüglich der Bildung von *Phenol* aus Glycerin veranlaſst, hat Tollens die bei der Darstellung des Allylalkohols sich ergebenden Nebenproducte auf die Gegenwart von etwa entstandenem Phenol geprüft und kleine Mengen desselben in dem gegen 180° siedenden Theil des Allylalkohol-Rectificationsrückstandes nachge-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 68; Zeitschr. Chem. 1871, 528. — (2) Jahresber. f. 1871, 400. — (3) Jahresber. f. 1871, 401. — (4) Jahresber. f. 1870, 469. — (5) Ebensowenig wie v. Gegerfelt gelang es Tollens, Monoallylin in der Flüssigkeit aufzufinden, welche bei weiterem Erhitzen des Rückstandes übergeht, der beim Destilliren von Glycerin mit Oxalsäure behufs Darstellung von Allylalkohol hinterbleibt. — (6) Nach Linnemann und v. Zotta löst sich der Glycerinäther erst in 20 Th. Wasser; bei Uebereinstimmung der sonstigen Eigenschaften ist jedoch wohl nicht an der Identität zu zweifeln und jene Abweichung auf Beimengung eines schwerer löslichen Productes zu schieben.

wiesen. Beim Schmelzen des als Nebenproduct erhaltenen *Acroleïnharzes* mit Kali bildet sich ein Eisenchlorid violettroth färbender, in Wasser sehr löslicher Körper (1), der sich durch Aether der wässerigen Lösung entziehen läfst und im Geruch auffallend an Resorcin erinnert, jedoch nicht krystallisirt. Phenol konnte nicht nachgewiesen werden.

Al. Watt (2) konnte bei der Darstellung von Dichlorhydrin nach Berthelot's (3) Angaben nur *eine* Modification desselben erhalten, während Hübner und Müller (4) angeben, dafs hierbei zwei isomere Dichlorhydrine entstehen. Das spec. Gew. des erhaltenen Dichlorhydrins betrug bei 16° 1·369, der Siedepunkt lag bei 176 bis 177° (Thermometer ganz im Dampf). Bei der Oxydation desselben mit Chromsäure trat wohl der Geruch nach Dichloraceton (5) auf, aber die Hauptmenge des Dichlorhydrins wurde in Monochloressigsäure verwandelt. Auch wenn in der Weise oxydirt wurde, dafs ein grofser Theil des Dichlorhydrins nicht angegriffen wurde, war jene Säure entstanden. Wurde Salpetersäure zur Oxydation genommen, so bildete sich Oxalsäure und eine geringe Menge Oel, welches dem Geruche nach Chlorpikrin zu sein schien. Dichlorhydrin.

Ad. Claus (6) theilte eine in Gemeinschaft mit Nahmacher ausgeführte Untersuchung über Dichlorhydrin und Derivate desselben mit. Claus und Nahmacher empfehlen zur Darstellung des Dichlorhydrins die von Carius (7) angegebene Methode. Bei der Oxydation des

(1) Jahresber. f. 1866, 631. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 257. — (3) Jahresber. f. 1853, 455. — (4) Jahresber. f. 1870, 472. — (5) Jahresber. f. 1871, 403. — (6) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 353. — (7) Jahresber. f. 1862, 452. — Je wasserfreier das verwendete Glycerin ist, desto glatter und ergiebiger verläuft die Reaction. Zweckmäfsig dampft man daher das Glycerin so weit ab, bis ein in der Flüssigkeit liegendes Thermometer 195° zeigt. Zur vollständigen Zersetzung desselben sind etwa 2¹/₂ Gewichtstheile Chlorschwefel erforderlich, was an-

Dichlorhydrins entsteht zuerst, namentlich wenn man zu dem Dichlorhydrin eine noch warme Mischung von Kaliumdichromat und Schwefelsäure tröpfelt, eine stechend riechende, die Augen noch empfindlicher als Acroleïn reizende Verbindung, welche in Wasser löslich ist. Bei tiefer gehender Oxydation des Dichlorhydrins entsteht neben Chlorwasserstoff und Kohlensäure *Monochloressigsäure* in bedeutender Menge, welche sich durch Ausziehen mit Aether und Umkrystallisiren ihres Bleisalzes leicht reinigen läfst. *Dijodhydrin* $C_3H_6J_2O$ erhielt Nahmacher durch 12 bis 14stündiges Erhitzen von Dichlorhydrin mit Jodkalium und Wasser im Salzbade. Das ausgeschiedene, durch Schütteln mit ganz schwachem Schwefelwasserstoffwasser von Jod befreite Dijodhydrin ist ein schwach gelb gefärbtes, dickflüssiges Oel vom spec. Gew. 2·4. Beim Erkalten auf —16 bis —20° erstarrt es zu einer weifsen krystallinischen Masse. Es läfst sich nicht unzersetzt destilliren.

Dichlorglycid. Nach Versuchen von Ad. Claus und Kölver (1) wirkt Dichlorglycid nur äufserst schwierig auf essigs. Silber ein, reagirt dagegen in alkoholischer Lösung leicht auf essigs. Kalium. Der dabei entstehende chlorhaltige Aether (2) konnte nicht von constantem Siedepunkt erhalten werden. Erhitzt man Dichlorglycid (1 Mol.) mit reinem Cyankalium (2 Mol.) in alkoholischer Lösung drei bis vier Tage lang, so entwickelt sich fast ununterbrochen Ammoniak. Beim Kochen des Reactionsproductes mit alkoholischem Aetzkali entstehen unter Ammoniakentwicklung die Kaliumsalze zweier Säuren, die aus der angesäuerten Flüssigkeit mit Aether ausgezogen und durch ihre Bleisalze getrennt werden. Die eine Säure hat die Zusammensetzung einer *Oxycrotonsäure* $C_4H_5(OH)O_2$; ihr Bleisalz ist leicht löslich und

nähernd der Gleichung: $C_3H_8O_3 + 2S_2Cl_2 = C_3H_6Cl_2O + SO_2 + 2HCl + 3S$ entspricht. 100 Th. Glycerin liefern etwa 77 Th. reines Dichlorhydrin. — (1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 358. — (2) Vgl. diesen Bericht: Essigsäuremonochlorallyläther, S. 333.

krystallisirt in breiten Nadeln. Die andere Säure ist *Tricarballylsäure* $G_6H_8O_6$ (1). Schmelzp. 158 bis 159°. Ihr Bleisalz ist unlöslich. Das angewandte Dichlorglycid, durch Destillation von Trichlorhydrin mit Kali dargestellt, war sorgfältig gereinigt und siedete zwischen 93 und 94°. (Reboul (2) giebt den Siedepunkt zu 101 bis 102° an.)

Zweifach-bromwasserstoffs. Glycid.

Nach L. Henry (3) siedet das zweifach-bromwasserstoffs. Glycid, das Reboul (4) durch Behandlung von Tribromhydrin mit Aetzkali erhielt, nicht (wie Reboul angab) bei 151 bis 152°, sondern um ca. 10° niedriger. Henry hält es für identisch mit dem von Tollens (5) durch Einwirkung von Natrium auf Allyltribromid dargestellten Körper.

Isomere des Trichlorhydrins.

C. Friedel und R. D. Silva (6) machten Mittheilung über die Isomeren des Trichlorhydrins und die Rückbildung von Glycerin. Sie erhielten bei Behandlung von Methylchloracetol GH_3-GCl_2-GH_3 (7) mit Chlor im Sonnenlicht in Uebereinstimmung mit der Theorie nur *ein* Trichlorid, das *Monochlormethylchloracetol* GH_2Cl-GCl_2-GH_3. Es siedet bei 123°. Spec. Gew. bei 0° = 1·350, bei 25° = 1·318. Dasselbe Trichlorid entsteht bei Einwirkung von Chlorjod auf Methylchloracetol. Beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge auf 100° liefert es neben Producten die ammoniakalische Silberlösung reduciren, einen Aether, der mit der Silberlösung einen weifsen Niederschlag giebt. Bei Behandlung mit Wasser nach Berthelot's Methode löste es sich leichter als das Trichlorhydrin und hinterliefs nur eine kleine Menge eines schwarzen flüssigen Rückstandes. Das Wasser enthielt kein Glycerin, sondern einen nicht flüchtigen Körper, der beim Verdampfen des Wassers in der Wärme verharzte, ammoniakalische Silberlösung reducirte und beim

(1) Jahresber. f. 1865, 395. — (2) Jahresber. f. 1860, 460. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 191. — (4) Jahresber. f. 1860, 461. — (5) Jahresber. f. 1870, 458. — (6) Compt. rend. 74, 805; Bull. soc. chim. [2] 17, 386. — (7) Jahresber. f. 1859, 387.

Isomere des Trichlorhydrins.

Verdunsten seiner Lösung im Vacuum als gelbe amorphe Masse zurückblieb. Die Analyse ergab Zahlen, welche auf die Formel CH_3-CO-CHO hinweisen. Bei der Oxydation mit Salpetersäure wurde ein der Brenztraubensäure ähnlich riechender Körper erhalten. Der oben erwähnte schwarze Rückstand lieferte bei der fractionirten Destillation die beiden S. 322 u. 323 beschriebenen Dichlorpropylene $C_3H_4Cl_2$ vom Siedep. 75° und 94°. — Durch mehrstündiges Erhitzen von Propylenchlorid aus Allyljodid mit trockenem Chlorjod in kleinen Portionen auf 160°, Behandlung des Reactionsproductes mit Kalilauge und mit schwefligs. Natrium, Waschen mit Wasser und fractionirte Destillation des mit Chlorcalcium getrockneten Productes erhielten Friedel und Silva neben viel unverändertem Propylenchlorid hauptsächlich eine bei ca. 140° und eine zwischen 150 und 160° destillirende Flüssigkeit. Das gegen 140° siedende Product ist das Trichlorid CH_3-$CHCl$-$CHCl_2$. Spec. Gew. bei 0° = 1·402, bei 25° = 1·372. Es entsteht auch bei Einwirkung von Chlor auf Propylenchlorid im Sonnenlicht (1). Das gegen 155° siedende Product ist *Trichlorhydrin*, gemengt mit einer Spur eines Tetrachlorids, von der man es nicht vollständig befreien kann. Wird es mit viel Wasser auf 170° erhitzt, so geht es in Glycerin über, welches Friedel und Silva durch Behandlung des Reactionsproductes mit kohlens. Silber, Filtriren, Einleiten von Schwefelwasserstoff und Abdampfen im Wasserbade isolirten. Es war in Aether unlöslich, gab mit saurem schwefels. Kalium Acroleïn und lieferte mit Jodphosphor in feuchtem Zustande Isopropyljodid, in trockenem Zustande Allyljodid. Da man demnach aus Propylenchlorid Glycerin erhalten kann und dieses Propylenchlorid auch durch Behandlung von Isopropylchlorid mit Chlor dargestellt werden kann (2), so ist hiernach ein Weg gefunden,

(1) Jahresber. f. 1871, 405. — (2) Jahresber. f. 1871, 396.

Glycerin synthetisch darzustellen, ohne von einem Glycerinderivat selbst auszugehen. Berthelot (1) wendet dagegen ein, daſs Friedel und Silva das Isopropylchlorid mit Hülfe von Glycerin bereitet haben und sucht nachzuweisen, daſs die beobachtete Bildung von Trichlorhydrin von einer Verunreinigung mit einer Allylenverbindung herrühre. Berthelot erhielt bei Behandlung von Isopropylchlorid aus Aceton mit Chlor im Sonnenlicht kein Trichlorhydrin, sondern isomere Producte, die beim Erhitzen mit Wasser auf 160 bis 170° nur langsam angegriffen wurden und dabei kein Glycerin lieferten. Dem gegenüber halten Friedel und Silva (2) Ihre Behauptungen aufrecht, heben hervor, daſs Berthelot unter ganz anderen Bedingungen gearbeitet habe als Sie, und weisen nach, daſs das von Ihnen verwandte Propylenchlorid keine Allylverbindung enthielt, indem Sie die Art der Darstellung desselben aus Allyljodid näher schildern.

L. Henry (3) machte Mittheilung über Allylverbindungen. — Auf *Allylalkohol* wirkt unterchlorige Säure heftig unter bedeutender Wärmeentwicklung ein, indem der gröſste Theil des Allylalkohols oxydirt und nur ein kleiner Theil in *Monochlorhydrin* (4) übergeführt wird, das analoge Eigenschaften besitzt, wie das nach dem gewöhnlichen Verfahren dargestellte. Es wurde als farblose, dicke, gegen 220° siedende, in Wasser leicht lösliche Flüssigkeit vom spec. Gew. 1·4 bei 13° erhalten. — Der *Methylallyläther* $CH_3 . O . C_3H_5$ entsteht bei Einwirkung von Allylbromür auf Natriummethylat. Er siedet bei 46°. Spec. Gew. = 0·77 bei 11°. Dampfdichte = 2·40. Sein *Dibromür* $CH_3O . C_3H_5Br_2$ siedet bei 185° und liefert mit Aetznatron Methylmonobromallyläther (s. u.). — Wird *Aethylallyläther* $C_2H_5 . O . C_3H_5$ mit einer verdünnten wässerigen Lösung von unterchloriger Säure geschüttelt, so ent- Allylverbindungen.

(1) Bull. soc. chim. [2] **18**, 3. — (2) Bull. soc. chim. [2] **18**, 7. — (3) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1872, 186, 274, 449 u. 569. — (4) Jahresber. f. 1870, 464.

Allylverbindungen.

steht unter starker, durch Abkühlen zu mäfsigender Erwärmung *Monooxäthylchlorhydrin* $(C_3H_5)(C_2H_5\Theta)(H\Theta)Cl$, das man durch Fällen des gelösten Quecksilbers mit Schwefelwasserstoff, Ausziehen mit Aether und Destilliren als farblose, ziemlich dicke Flüssigkeit erhält, die einen schwach ätherartigen erfrischenden Geruch und einen stechenden pfefferigen Geschmack besitzt. Die Ausbeute ist sehr gut. Es siedet ohne Zersetzung bei 183 bis 185^0 unter einem Druck von 758 mm. Spec. Gew. = 1·117 bei 11^0. Es ist in viel Wasser löslich. Rauchende Salpetersäure löst es auf und erzeugt die nitrirte Verbindung: $(C_3H_5)(C_2H_5\Theta)Cl(N\Theta_2)$. Das Monooxäthylchlorhydrin wirkt auf caustische Alkalien energisch ein, indem *Aethylglycid* entsteht:



$$(C_3H_5)(C_2H_5\Theta)Cl(H\Theta) + KH\Theta = KCl + H_2\Theta + (C_3H_5\Theta)(C_2H_5\Theta).$$

Man verfährt wie bei der Bereitung von Epichlorhydrin; nach einigen Rectificationen ist es rein. Es ist eine farblose bewegliche Flüssigkeit von angenehmem ätherartigem Geruch und sehr stechendem Geschmack. Spec. Gew. = 0·94 bei 12^0. Dampfdichte = 3·46. Es löst sich leicht in Wasser, verbindet sich lebhaft mit Halogenwasserstoffsäuren und wird durch Phosphorsuperchlorid in $(C_3H_5)(C_2H_5\Theta)Cl_2$ übergeführt. — Der *Allylphenyläther* $C_3H_5 . \Theta . C_6H_5$, erhalten durch Einwirkung von Allylbromid auf Phenolnatrium, ist eine klare, farblose, stark brechende, in Wasser unlösliche, bei 192 bis 195^0 siedende Flüssigkeit. Er besitzt die Dichte des Wassers. Bei Einwirkung von Brom verbindet sich dieses nicht nur mit der Allylgruppe, sondern wirkt auch substituirend auf die Phenylgruppe. — Allylbromid wirkt leicht auf salpeters. Silber unter Bildung von *Salpetersäureallyläther* $N\Theta_2 . C_3H_5$ ein. Dieser ist eine farblose, bewegliche, bei 106^0 siedende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit von stechendem Geruch. Spec. Gew. = 1·09 bei 10^0. — Henry betrachtet die Glycidverbindungen $C_3H_4X_2$ als die gechlorten und gebromten Substitutionsproducte der entsprechenden Allylverbindungen:

Allylverbindungen.

Epidichlorhydrin (zweifach-chlorwasserstoffs. Glycid) $(C_3H_4)Cl_2$ = $(C_3H_4Cl)Cl$ Chlorür des Monochlorallyls.

Epichlorobromhydrin (chlorbromwasserstoffs. Glycid) $(C_3H_4)ClBr$ = $(C_3H_4Cl)Br$ Bromür des Monochlorallyls u. s. w.

Diese Körper zeigen wie die Allylverbindungen den Charakter lückenhafter oder nicht gesättigter Verbindungen und tauschen bei Einwirkung von Metallverbindungen nur ein Atom Chlor oder Brom aus, indem gechlorte oder gebromte Allylderivate entstehen. Bezüglich der Structur der Gruppe C_3H_4X nimmt Henry an, dafs das Atom X an dem mittleren der drei Kohlenstoffatome angelagert ist und findet für diese Ansicht eine Stütze in dem Verhalten des Epidichlorhydrins gegen Schwefelsäure. Gerade wie das Chlorpropylen CH_2-CCl-CH_2 bei Behandlung mit Schwefelsäure Aceton (1) liefert, erhält man nach Henry *Monochloraceton* (Siedep. 118 bis 120°; spec. Gew. = 1·17) in beträchtlicher Menge, wenn man 45 g Epidichlorhydrin mit 250 bis 300 g Schwefelsäure bis zur Lösung schüttelt und darauf mit viel Wasser destillirt. — *Monochlorallylverbindungen*: Der *Essigsäuremonochlorallyläther* $C_2H_3O_2 . C_3H_4Cl$ entsteht nur in ziemlich geringer Menge bei Einwirkung von Epidichlorhydrin auf essigs. Kalium. Er siedet bei 140 bis 145°. — Das *Monochlorallylsenföl* $C_3H_4Cl . NCS$ wird durch Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Schwefelcyankalium mit Epidichlorhydrin erhalten und ist in allen Punkten dem Senföl analog. Es ist eine farblose, stechend riechende Flüssigkeit von 1·27 spec. Gew. bei 12°, die gegen 185° unter geringer Zersetzung siedet. Mit Ammoniak verbindet es sich lebhaft zu *Monochlorallylsulfocarbamid* (*einfach-gechlortes Thiosinnamin*) $CS\begin{cases}NH(C_3H_4Cl).\\NH_2\end{cases}$ Letzteres bildet bei 90 bis 91° schmelzende Krystalle. —

(1) Jahresber. f. 1867, 569.

Allylverbindungen.

Monobromallylverbindungen : Behandelt man den Essigsäuremonobromallyläther (s. u.) mit festem Kalihydrat bei gewöhnlicher Temperatur oder destillirt ihn über Stücke von Aetznatron, so liefert er den *Monobromallylalkohol* $C_3H_4Br.OH$. Dieser ist eine farblose bewegliche Flüssigkeit von angenehmem erfrischendem Geruch, die in zerstreutem Licht nicht gelb wird, in Wasser sich sehr wenig löst und bei 155° siedet. Spec. Gew. = 1·6 bei 15°. — Phosphorsuperchlorid reagirt schon in der Kälte energisch unter Chlorwasserstoffentwicklung auf Monobromallylalkohol. Wird das Reactionsproduct zur Zerstörung des Phosphoroxychlorids mit Wasser behandelt, so erhält man das *Monobromallylchlorür* $C_3H_4Br.Cl$, das bei 120° siedet, ein spec. Gew. = 1·63 bei 11° besitzt und wohl mit dem von Reboul als Chlorhydrobromglycid beschriebenen Körper identisch ist. Bei Einwirkung von alkoholischem Aetzkali auf Monobromallylalkohol entsteht Propargylalkohol $C_3H_3.OH$ (s. u.). — Wird das Dibromür des Methylallyläthers $CH_3.O.C_3H_5Br_2$ (s. o.) über festes Aetznatron destillirt, so entsteht *Methylmonobromallyläther* $CH_3.O.C_3H_4Br$. Er ist eine bei 115 bis 116° siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. = 1·35 bei 10°. Dampfdichte = 5·00. Neben diesem Aether entsteht dabei auch Methylpropargyläther (s. u.) in nicht unbedeutender Menge. — Den *Aethylmonobromallyläther* $C_2H_5.O.C_3H_4Br$ erhielt Henry durch Einwirkung caustischer Alkalien auf Aethyldibrompropyläther (Aethyloxydibromhydrin) $C_2H_5.O.C_3H_5Br_2$ (Verbindung von Aethylallyläther mit Brom). Wird dieser Aethyldibrompropyläther mit Aetznatron erwärmt, so beginnt die Reaction bei 150 bis 160°. Sie verläuft glatt und liefert fast die theoretische Ausbeute. Der Aethylmonobromallyläther ist eine farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch, ist unlöslich in Wasser und siedet bei 130 bis 135°. Spec. Gew. = 1·26 bei 12°. Beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge liefert er Aethylpropargyläther (s. u.). — Auf Dibromglycid reagirt salpeters. Silber in alkoholischer Lösung

Allylverbindungen.

schon in der Kälte, rasch beim Erwärmen und aus der vom Bromsilber abfiltrirten Flüssigkeit fällt Wasser den gebildeten *Salpetersäuremonobromallyläther* $N\Theta_3 . \mathrm{C}_3H_4Br$. Dieser ist eine farblose, bewegliche, unzersetzt gegen 140 bis 150° siedende Flüssigkeit von angenehmem ätherartigem Geruch und süfslichem stechendem Geschmack. Spec. Gew. = 1·5 bei 13°. — Den *Essigsäuremonobromallyläther* $\mathrm{C}_2H_3\Theta_2 . \mathrm{C}_3H_4Br$ erhält man leicht durch Einwirkung von Dibromglycid in alkoholischer Lösung auf essigs. Kalium. Er ist eine farblose, bewegliche, im Licht wenig oder gar nicht gelb werdende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit von angenehmem, erfrischendem, ätherartigem Geruch. Er siedet unzersetzt bei 163 bis 164°. Spec. Gew. = 1·57 bei 12°. Dampfdichte = 5·8. Weder Dreifach- noch Fünffach-Chlorphosphor wirken bei gewöhnlicher Temperatur auf ihn ein. — Das *Monobromallylsenföl* $\mathrm{C}_3H_4Br . NCS$ entsteht bei Einwirkung von Epidibromhydrin auf Schwefelcyankalium in alkoholischer Lösung. Es siedet gegen 200° und verbindet sich mit Ammoniak zu *Monobromallylsulfocarbamid* $CS\begin{cases}NH(\mathrm{C}_3H_4Br)\\NH_2\end{cases}$, das bei 110 bis 111° schmilzt. — *Propargylverbindungen* : Bei Einwirkung von Aetzkali auf Monobromallylalkohol entsteht der *Propargylalkohol* $\mathrm{C}_3H_3 . OH$ (1):

Propargylverbindungen.



Er bildet sich auch bei Einwirkung von Natrium auf Monobromallylalkohol. Der Propargylalkohol ist eine farblose, bewegliche, in Wasser lösliche Flüssigkeit von sehr

(1) Der mit etwas Wasser versetzte Monobromallylalkohol löst leicht Aetzkali auf und es entsteht eine helle, schwach gelb gefärbte Flüssigkeit. Wird diese am Rückflufskühler erhitzt, so beginnt sofort eine lebhafte Reaction, indem sich die Flüssigkeit stark bräunt. Man sättigt darauf das überschüssige Aetzkali mit Kohlensäure und destillirt nach Zusatz von wenig Wasser ab. Das Destillat scheidet auf Zusatz von kohlens. Kalium den gebildeten Propargylalkohol ab. Die Ausbeute ist nicht sehr beträchtlich und es scheint, dafs ein geringer Ueberschufs von Aetzkali dieselbe sehr verringert.

Propargylverbindungen.

angenehmem, entfernt an den des Aethylpropargyläthers erinnerndem Geruch. Sein Geschmack ist aufserordentlich brennend. Er siedet unter einem Druck von 762 mm bei 110 bis 115°. Spec. Gew. = 0·9628 bei 21°. Dampfdichte = 1·88. Er verbindet sich lebhaft mit Brom und bildet damit eine flüssige Verbindung, wahrscheinlich $C_3H_3Br_2 . OH$, die in Wasser unlöslich und schwerer als dieses ist. Bei Behandlung mit wässeriger concentrirter Bromwasserstoffsäure regenerirt er leicht unter Wärmeentwickelung einen gebromten Allylalkohol $C_3H_4Br . OH$. Gleich den Allylenverbindungen liefert er mit ammoniakalischer Kupferlösung einen zeisiggelben, mit ammoniakalischem salpeters. Silber einen weifsen Niederschlag. Die *Kupferverbindung* $C_3H_2Cu . OH$ bräunt sich feucht sehr schnell an der Luft. Beim Erhitzen an der Luft verbrennt sie lebhaft unter Explosion. In verdünnten Mineralsäuren löst sie sich und regenerirt Propargylalkohol. Sie brennt bei Berührung mit Salpetersäure. Die *Silberverbindung* $C_3H_2Ag . OH$ färbt sich am Licht ziemlich rasch röthlich und wird zuletzt schwarz. Bei schwachem Erhitzen explodirt sie lebhaft, indem flockige Kohle in reichlicher Menge hinterbleibt. — Erhitzt man den Methylmonobromallyläther $CH_3 . O . C_3H_4Br$ im Wasserbade am Rückflufskühler mit alkoholischer Kalilauge, so geht er leicht in *Methylpropargyläther* $CH_3 . O . C_3H_3$ über. Siedep. 61 bis 62°. Spec. Gew. = 0·83 bei 12·5°. Dampfdichte = 2·33. — Wird Aethylmonobromallyläther (s. o.) mit dem gleichen Gewicht Aetzkali in möglichst concentrirter alkoholischer Lösung erhitzt, so liefert er in reichlicher Menge und schnell den *Aethylpropargyläther* $C_2H_5 . O . C_3H_3$ (1), was wohl die vortheilhafteste Methode zur Darstellung dieses Körpers ist. Auf Zusatz von viel Wasser scheidet er sich aus dem Reactionsproduct aus. Er bildet sich auch leicht aus dem Aethyldibrompropyläther $C_2H_5 . O . C_3H_5Br_2$ (s. o.),

(1) Jahresber. f. 1871, 409.

wenn man letzteren mit alkoholischer Kalilösung im Wasserbade am Rückflufskühler erhitzt. Durch Chlorcalcium läfst sich der Propargyläther nicht vollständig von Wasser befreien. Um diefs zu bewerkstelligen, läfst man ihn mit dünnen Natriumscheiben in Berührung, jedoch nur so lange, bis fast jede Gasentwickelung aufgehört hat, da das Natrium nach einiger Zeit energisch einwirkt, indem unter Aufbrausen ein fester weifser Körper (wahrscheinlich $C_2H_5 . O . C_3H_2Na$) entsteht. Der Siedepunkt des Propargyläthers liegt zwischen 81 und 85°. Spec. Gew. = 0·83 bei 7°. Dampfdichte = 2·88. — Der *Propargylamyläther* $C_3H_3 . O . C_5H_{11}$ wird wie der Methyläther dargestellt. Er ist eine farblose, wenig riechende, in Wasser unlösliche, bei 140 bis 145° siedende Flüssigkeit. Spec. Gew. = 0·84 bei 12°. Dampfdichte 4·35. — Wird Diallyltetrabromid $(C_3H_5Br_2)_2$ mit festem Aetzkali erhitzt, so entsteht eine wahrscheinlich einfach gebromtes Diallyl $(C_3H_4Br)_2$ enthaltende Flüssigkeit, die beim Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge einen mit dem Benzol isomeren Kohlenwasserstoff, das *Diallylen* (*Propargyl*) $(C_3H_3)_2$ liefert. Henry stellt für dasselbe die Constitutionsformel $CH\text{-}C\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}C\text{-}CH$ auf. Das Diallylen ist eine farblose, das Licht stark brechende, bei 85° siedende Flüssigkeit. Spec. Gew. = 0·798 bei 12°. Dampfdichte = 2·76. Es verbindet sich energisch mit Brom. Es liefert mit salpeters. Silber in wässeriger Lösung einen weifsen amorphen Niederschlag, der sich nicht in Ammoniak löst, sich im Sonnenlicht rothbraun färbt und beim Erhitzen schon unter 100° explodirt. Propargylverbindungen.

B. Tollens (1) erhielt durch Einleiten von Cyangas in Allylalkohol das *Allylalkoholcyanür* $C_3H_5(CN)_2 . OH$ als farblose, in Wasser sehr schwer lösliche, bei 150 bis 151° siedende Flüssigkeit, welche einen nicht unangenehmen, an das reine Cyanäthyl erinnernden Geruch besitzt. Allylalkoholcyanür.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 621.

Normale Butylverbindungen.

Ed. Linnemann (1) theilt eine Untersuchung mit über normalen Butylalkohol und dessen Derivate (2). Der Butylalkohol wurde durch Reduction von Buttersäureanhydrid erhalten, das aus der früher (3) beschriebenen reinen Buttersäure dargestellt war. Dieses Anhydrid (4) wurde mit Natriumamalgam reducirt. Wird das Buttersäureanhydrid für sich reducirt, so erhält man nur etwa 2 Proc. an rohem Alkohol, während man etwa 8 Proc. erhält, wenn man es vor der Reaction mit Buttersäure vermischt (5).

(1) Ann. Chem. Pharm. **161**, 178; vorl. Mittheilung: Ann. Chem. Pharm. (1869) **152**, 125. — (2) Jahresber. f. 1869, 361; f. 1870, 485; f. 1871, 411. — (3) Jahresber. f. 1871, 571. — (4) Das Buttersäureanhydrid wurde durch Einwirkung von Butyrylchlorid auf Buttersäure erhalten. Das *Butyrylchlorid* gewinnt man am Reichlichsten durch Einwirkung von 1 Mol. Phosphorchlorür auf 2 Mol. Buttersäure. Man nimmt zweckmäfsig nicht mehr als 150 g Buttersäure auf einmal und erhitzt 6 Stunden lang auf 100°, wobei man nach Verlauf von je 2 Stunden den abgekühlten flüssigen Retorteninhalt von dem zähen während der Reaction sich bildenden Syrup in eine frische Retorte abgiefst. Man destillirt zuletzt das Chlorid bei 100 bis 180° aus dem Oelbade ab. Der zwischen 95 und 108° siedende Antheil desselben wird ohne weitere Reinigung zur Darstellung von Anhydrid verwendet, da die gänzliche Reinigung des Chlorids durch fractionirte Destillation mit aufserordentlichen Verlusten verknüpft ist. Das reine Butyrylchlorid siedet bei 100 bis 101·5°. Die Ausbeute aus 100 g Säure schwankte von 41 bis 96 g. — Die reichlichste Ausbeute an *Buttersäureanhydrid* erzielt man durch Einwirkung von Butyrylchlorid auf Buttersäure. Man erhitzt hierbei zunächst 1 Stunde im Wasserbade, dann 9 Stunden bei allmälig gesteigerter Wärme im Oelbade, wobei man das Ganze stets in gelindem Sieden erhält. Die Methode, das Anhydrid aus Butyrylchlorid und butters. Calcium darzustellen, ist weniger zu empfehlen und Versuche, das Anhydrid durch directe Einwirkung von PCl_3 und PCl_5 auf Buttersäure darzustellen, mifslangen gänzlich. Das Anhydrid siedet zwischen 191 und 193°. — (5) Man verwendet ein 5 Proc. Natrium enthaltendes, frisch bereitetes Amalgam, dessen Oberfläche möglichst frei von Oxyd ist. Man fügt 200 g Amalgam nach und nach zu 50 g eines Gemisches von circa 125 g Anhydrid mit 400 g Buttersäure und kühlt während der Reaction mit Eiswasser, indem man die Masse mit einem Holzstabe tüchtig durcharbeitet. Nach Beendigung der Reaction fügt man Schnee oder Eis zu, zuletzt Wasser, und scheidet den Alkohol sammt Oelen in

Reichlicher erhält man den Butylalkohol durch Reduction eines Gemenges von Butyrylchlorid mit Buttersäure. Durch Einwirkung von 250 g Natriumamalgam auf ein Gemenge von 25 g Butyrylchlorid mit 46 g Buttersäure erhält man fast 4 g Alkohol (aus 100 g Butyrylchlorid 15 g Alkohol). Daſs die Einwirkung von Natriumamalgam auf ein Gemenge von Chlorid und Säure eigentlich nichts anderes ist, als die Reduction des Anhydrids, geht daraus hervor, daſs erstens ein solches Gemenge schon bei gewöhnlicher Temperatur Salzsäure und Anhydrid bildet, und zweitens, daſs aus einem Gemenge von Butyrylchlorid und Essigsäure nicht Butylalkohol, sondern ein Gemenge von Butylalkohol und Aethylalkohol erhalten wird. Normalen Butylalkohol erhielt Linnemann ferner durch Ueberführen von Buttersäure in den Aldehyd (durch Erhitzen von 1 Mol. butters. Calcium mit 2 Mol. ameisens. Calcium) und Behandlung des letzteren mit Natriumamalgam. Bei dieser Umwandlung der Buttersäure in Butylalkohol verfährt man in derselben Weise wie bei der S. 309 Anm. (4) beschriebenen Darstellung des Propylalkohols aus Propionsäure. Aus 100 g Buttersäure erhält man 20 bis 26 g Aldehyd (Siedep. 60 bis 100°) und 100 g Buttersäurealdehyd geben 43 bis 60 g normalen Butylalkohol; dabei entsteht noch Methylalkohol, *Isobutylalkohol* und *Trimethylcarbinol*. Aus dem rohen in verschiedener Weise aus Buttersäure erhaltenen Butylalkohol wurde zunächst durch Sättigen mit gasförmiger Jodwasserstoffsäure das Jodid bereitet und dieses durch fractionirte Destillation auf den Siedep. 127 bis 130° gebracht. Dieses Jodid diente zur Darstellung von Benzoësäurebutyläther, der seinerseits, nachdem er durch fractionirte Destillation vollkommen gereinigt war, durch 6stündiges

Normale Butylverbindungen.

ekannter Weise durch Sättigen mit Potasche und Destilliren ab. Das ..he Oel wird mittelst Kali unter Luftdruck ganz nach denselben Verhältnissen, wie dieſs für die Zersetzung des Benzoësäurepropyläthers [S. 310 Anm. (2)] angegeben wurde, verseift.

Normale Butylverbindungen.

Erhitzen mit 1 Th. Wasser und 3 Th. festem Kali unter Luftdruck auf 100° den Butylalkohol lieferte, der durch Behandlung mit Potasche und Aetzbaryt und fractionirte Destillation vollkommen gereinigt wurde. Der *reine normale Butylalkohol* ist eine farblose, dickliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die mit stark leuchtender Flamme brennt. Er riecht stark alkoholisch, hintennach deutlich fuselig. Seine Dämpfe reizen zum Husten. 1 cbcm Alkohol löst bei 22° 0·15 cbcm Wasser auf und erfordert selbst bei 22° 12 cbcm Wasser zur Lösung. Salze, namentlich Potasche, scheiden ihn leicht aus dieser Lösung ab. Er wird bei —22° noch nicht fest und ist optisch inactiv. Spec. Gew. = 0·8135 bei 22°. Der corr. und red. Siedepunkt liegt bei 116·88°. Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch liefert er normale Gährungsbuttersäure. Die Eigenschaften der aus diesem Alkohol dargestellten Butylverbindungen sind in folgender Tabelle zusammengestellt :

Normale Butylverbindungen.

	Butylchlorid C_4H_9Cl	*Butylbromid* C_4H_9Br	*Butyljodid* C_4H_9J	*Essigsäurebutyläther* $C_2H_3O_2 . C_4H_9$	*Propionsäurebutyläther* $C_3H_5O_2 . C_4H_9$	*Norm. Buttersäurebutyläther* $C_4H_7O_2 . C_4H_9$	*Benzoësäurebutyläther* $C_7H_5O_2 . C_4H_9$
Darstellung:	Durch zweistündiges Erhitzen von 1 Th. reinem Butyljodid mit 3 Th. Quecksilberchlorid auf 120-130°.	1) Durch Einw. v. Bromwasserstoff auf reinen Butylalkohol. 2) Durch 5stündiges Erh. v. 12 g Butyljodid m. 20 g Kupferbromid, 9 g Kupferbromür u. 10 ccm H_2O a. 120-130°.	Durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf reinen Butylalkohol.	Durch Erhitzen von reinem Butyljodid mit 2 Mol. essigs. Silber (aus Essigsäure vom c. u. r. Siedep. 118·10°) auf 100°.	Durch Erhitzen von 30 g reinem Butyljodid mit 60 g propions. Silber (aus Propionsäure vom c. u. r. Siedep. 140·71°) auf 100°.	Durch Erhitzen von 30 g reinem Butyljodid mit 60 g butters. Silber (aus Gährungsbuttersäure vom c. u. r. Siedep. 162·3°) auf 100°.	Durch Erhitzen v. Butyljodid (Fract. 127·9-130°) mit benzoës. Silber a. 130-140°, Ausziehen mit Aether, Waschen d. Äther. Lös. m. Kalilauge, Trockn. m. Pot. und Fractioniren.
Siedep.; corr. und auf 760 mm reducirt:	77·96°	99·88°	129·82°	124·36°	145·99°	164·77°	247·32°
Spec. Gew. bei:	14° = 0·8972	20° = 1·2990	18° = 1·5804	23° = 0·8768	15° = 0·8828	12° = 0·8760	20° = 1·0000
Sonstige Eigenschaften:	Farblose, stark lichtbrechende, in Wasser ganz unlösliche Flüssigkeit.	Farblose, leicht bewegliche, andern Bromüren ähnlich riechende Flüssigkeit.	Anfangs vollkommen farblose, bald schwach gelb werdende dickliche Flüssigkeit, die nicht ganz ohne Zersetzung siedet, sich dagegen am Licht nur wenig färbt.	Farblose, dem Essigsäureäthyläther ähnlich riechende, leicht bewegliche Flüssigkeit, von der sich bei 20° 1 Th. in 90 Th. Wasser auflöst.	Farblose, angenehm riechende Flüssigkeit.	Etwas dickliche, leicht m. schwach rußender aber stark leuchtender Flamme brennende Flüssigk., welche d. Buttersäureäthyläther ähnl. riecht u. in Wasser unlösl. ist.	Farblose, dicke, fast geruchlose, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, die bei — 20° weder fest noch merklich dicker wird.

Normale Butylverbindungen.

Das *einfach gebromte normale Butylbromid* $C_4H_8Br_2$ erhielt Linnemann durch 5stündiges Erhitzen von 8 g normalem Butylbromid mit 9 g Brom auf 150°. Es ist eine farblose, schwere, in Wasser unlösliche und darin untersinkende Flüssigkeit, welche nicht reizend, sondern dem Propylenbromid vollkommen gleich riecht. Es siedet bei 166 bis 167°, also bei derselben Temperatur wie das Bromid des Aethylvinyls von Wurtz (1). — Bezüglich der am Schlusse dieser Abhandlung von Linnemann mitgetheilten Betrachtungen über die Isomerieverhältnisse der Butylene müssen wir auf die Abhandlung verweisen. — Nach einer weiteren Mittheilung von Linnemann (2) entsteht bei 24stündigem Erhitzen des einfach gebromten normalen Butylbromids mit 20 Vol. Wasser auf 150° ein dem Aceton fast gleich riechendes, in Wasser nach allen Verhältnissen lösliches, mit saurem schwefligs. Natrium eine krystallisirende Verbindung gebendes und zwischen 75 und 80° siedendes Keton, das höchst wahrscheinlich (3) Methyläthylketon ist. Da dieses Keton voraussichtlich bei der Behandlung mit Wasserstoff im status nascendi Methyläthylcarbinol oder Butylenhydrat CH_3-$CH(OH)$-C_2H_5 liefern wird, so wäre durch diese Reaction ein weiterer Weg zur Ueberführung des normalen Butylalkohols in Butylenhydrat aufgefunden (4).

Isobutylalkohol aus normalem Butylalkohol und aus Isobuttersäure.

Ed. Linnemann und V. v. Zotta (5) haben den normalen Butylalkohol in Isobutylalkohol (Gährungsbutylalkohol) übergeführt, indem Sie normales salpetrigsaures Butylamin (6) in wässeriger Lösung erhitzten (7).

(1) Jahresber. f. 1869, 364. — (2) Ann. Chem. Pharm. **162**, 1. — (3) Es wurde nicht analysirt. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1870, 486. — (5) Ann. Chem. Pharm. **162**, 3; vorl. Mittheilung : Ann. Chem. Pharm. (1869) **152**, 127. — (6) Bezüglich der Darstellung und Eigenschaften des zu diesen Versuchen verwandten Butylamins vgl. diesen Bericht : Amine der Fettreihe. — (7) Man löst 13 g salzs. Butylamin in 500 cbcm Wasser und zersetzt die Lösung mit 22 g salpetrigs. Silber. Das Filtrat

Sie (1) haben ferner den Isobutylalkohol dargestellt durch Behandlung einer Lösung von 20 g Isobutylaldehyd (2) in 600 g Wasser mit 400 g 5procent. Natriumamalgam. Der Isobutylaldehyd war durch Destillation eines Gemisches von isobutters. Calcium mit ameisens. Calcium bereitet.

Isobutylalkohol in Trimethylcarbinol.

Ed. Linnemann (3) theilte ferner eine Untersuchung mit über die Umwandlung des Isobutylalkohols in Trimethylcarbinol (4). Das zu den nachfolgenden Versuchen verwandte Butyljodid war das früher von Ihm (5) beschriebene, aus Gährungsalkoholen abgeschiedene Präparat vom corr. und red. Siedep. 120·6°. Da Linnemann bei vielen Reactionen mit diesem Präparat statt der zu erwartenden Isobutylderivate solche des Trimethylcarbinols erhielt, stellte Er durch besondere Versuche fest, daſs das verwandte Jodid Isobutyljodid war, indem Er es durch Behandlung mit trockenem essigs. Silber in *Essigsäureïsobutyläther* (Siedep. 113 bis 115° bei 736 mm) (6) überführte, diesen verseifte und den erhaltenen, bei 107° siedenden Isobutylalkohol mit Chromsäuregemisch in Isobuttersäure verwandelte. Schon bei Einwirkung von Isobutyljodid auf essigs. Silber bei Gegenwart von Eisessig entsteht neben Essigsäureïsobutyläther eine namhafte Menge von *Essigsäuretrimethylcarbinoläther*. In Berührung mit frisch gefälltem Silberoxyd oder Quecksilberoxyd und Eisessig zersetzt sich das Isobutyljodid rasch, indem Essigsäuretrimethylcarbinoläther, Trimethylcarbinol, durch Brom absorbirbares *Isobutylen* (7) und eine kleine

wird ohne ansäuern bis auf circa 100 cbcm abdestillirt, der Rückstand vom auskrystallisirten salpetrigs. Silber abgegossen, sodann in kleinen Portionen bis zur Trockne abdestillirt und aus dem Destillat der Alkohol mit Potasche abgeschieden. Vgl. Jahresber. f. 1871, 370. — (1) Ann. Chem. Pharm. **162**, 7; vorl. Mittheilung : Ann. Chem. Pharm. **157**, 120. — (2) Vgl. diesen Bericht : Aldehyde der Fettreihe. — (3) Ann. Chem. Pharm. **162**, 12; vorl Mittheilung : Jahresber. f. 1870, 487. — (4) Jahresber. f. 1869, 364. — (5) Jahresber. f. 1871, 397. — (6) Jahresber. f. 1854, 575. — (7) Das *Isobutylenbromid* $G_4H_8Br_2$ ist eine farblose, unzersetzt siedende, dem Propylenbromid ähnlich riechende Flüs-

Isobutylalkohol in Trimethylcarbinol.

Menge von Brom nicht absorbirbares Gas entsteht. Die Ausbeute an Trimethylcarbinol (resp. dessen Essigsäureäther) ist reichlich und es empfiehlt sich daher diese Methode zur Darstellung (1) desselben. — Auf Silberoxyd wirkt eine Lösung von Isobutylbromid (2) in Eisessig bei 100° nicht ein. Erhitzt man aber 15 g Isobutylbromid, 30 g bei 100° getrocknetes gefälltes Quecksilberoxyd und 30 g Eisessig 5 Stunden lang im Wasserbade, so zersetzt sich das Bromid vollständig. Zur Abscheidung des Essigsäuretrimethylcarbinoläthers und Gewinnung des Trimethylcarbinols verfährt man wie in Anmerk. (1) angegeben. — Das Isobutylchlorid (3) wirkt fast gar nicht auf Silberoxyd

sigkeit, deren Dampf weder zum Husten noch zu Thränen reizt. Der corr. und red. Siedep. desselben liegt bei 149·7°. Spec. Gew. = 1·809 bei 17°. Das aus Isobutyljodid mit weingeistigem Kali erhaltene Butylen (Jahresber. f. 1869, 864) liefert mit Brom denselben Körper. — (1) Man läfst ein Gemenge von 30 g Isobutyljodid und 20 g Eisessig auf das frisch gefällte, gut gewaschene und noch feuchte Oxyd aus 50 g salpeters. Silber tropfen. Man schüttelt gut um und erwärmt, nachdem die erste Reaction vorüber ist und man noch 20 g Eisessig zugesetzt hat, am Rückflufskühler im Wasserbade, stets bereit, die eintretende heftige Reaction erforderlichen Falls zu mäfsigen. Nach beendigter Reaction setzt man Wasser zu und destillirt ab, scheidet das Trimethylcarbinol und den Aether aus dem Destillate mit Potasche ab, verseift in zugeschmolzenen Röhren mit Kalilauge, entwässert den Alkohol und rectificirt ihn aus dem Wasserbade. Das so erhaltene Trimethylcarbinol ist bereits so rein, dafs es im Kältegemisch erstarrt; es enthält eine geringe Menge Isobutylalkohol. Man erhält so aus 100 g Isobutyljodid direct 27·5 g Trimethylcarbinol, und falls man das gleichzeitig dabei noch auftretende Isobutylen nach Butlerow (Jahresber. f. 1869, 364) verarbeiten wollte, noch 11 g Trimethylcarbinol dazu; im Ganzen also aus 100 g Isobutyljodid 38 g Trimethylcarbinol, während die theoretische Ausbeute 40 g beträgt. — (2) Das *Isobutylbromid*, erhalten durch Erhitzen von mit gasförmigem Bromwasserstoff gesättigtem Isobutylalkohol auf 100° und schliefslich 150°, hat ein spec. Gew. = 1·2038 bei 16°. Der corr. und red. Siedepunkt desselben liegt bei 92·33°. — (3) Das *Isobutylchlorid* wurde dargestellt durch 10 stündiges Erhitzen von mit Salzsäuregas gesättigtem Isobutylalkohol auf 100°. Der corr. und red. Siedepunkt desselben liegt bei 68·5°. Spec. Gew. = 0·8798 bei 15°.

oder Quecksilberoxyd und Eisessig ein. — Läfst man unter guter Kühlung zu je 24 g Isobutyljodid 17 g Einfach-Chlorjod zufliefsen, übergiefst das Reactionsproduct mit Wasser und destillirt, so erhält man das *Chlorid des Trimethylcarbinols* (Siedepunkt 46—52°). Dieses Chlorid wurde durch 6stündiges Erhitzen mit Wasser auf 100° in Trimethylcarbinol übergeführt. — Linnemann stellte ferner Trimethylcarbinol dar durch Erhitzen der wässerigen Lösung des salpetrigs. Trimethylcarbinolamins. Letztere Base (1) wurde erhalten durch Erhitzen von Isobutyljodid mit cyans. Silber und Destilliren der entstehenden Doppelverbindung von Jodsilber und Cyansäurebutyläther mit Aetzkali. — Auch das salpetrigs. Isobutylamin (2) liefert beim Erhitzen seiner wässerigen Lösung Trimethylcarbinol. — Das reine Trimethylcarbinol (3) ist eine farblose, dickliche, eigenthümlich riechende, in Wasser nach allen Verhältnissen lösliche, mit rufsender Flamme brennende Flüssigkeit vom spec. Gew. 0·7792 bei 37°. Der corr. und red. Siedepunkt liegt bei 82·94°. Der Schmelzpunkt liegt zwischen 23 und 24°. Es bleibt häufig noch unter seinem Schmelzpunkt flüssig und erstarrt oft erst bei Berührung mit einem Platindraht oder beim Erschüttern. Es krystallisirt zuweilen in ganz ausgezeichnet schönen grofsen säulenartigen Krystallen. Dem mit Potasche getrockneten Trimethylcarbinol entzieht man am besten die letzten Reste von Wasser durch Erhitzen mit Aetzbaryt; Chlorcalcium ist hierzu nicht zu verwenden.

Isobutylalkohol in Trimethylcarbinol.

— Ueber die im Anschlufs an diese Abhandlung von Ed. Linnemann und V. v. Zotta (4) mitgetheilte Untersuchung über Rückbildung von Isobutylalkohol aus Trimethylcarbinol wurde schon früher (5) berichtet. Zur Ergänzung

Trimethylcarbinol in Isobutylalkohol.

(1) Vgl. diesen Bericht : Amine der Fettreihe. — (2) Jahresber. f. 1871, 370; bezüglich der Darstellung und Eigenschaften des Isobutylamins vgl. diesen Bericht : Amine der Fettreihe. — (3) Jahresber. f. 1871, 415. — (4) Ann. Chem. Pharm. **162**, 33. — (5) Jahresber. f. 1871, 416.

der früheren Mittheilung möge hier noch angeführt werden, daſs das *einfach gebromte Isobutylbromid* identisch ist mit dem *Isobutylenbromid* $(CH_3)_2$-CBr-CH_2Br. Erhitzt man Isobutylbromid mit Brom 10 bis 15 Stunden lang auf 150°, so entsteht nur *zweifach gebromtes Isobutylbromid* vom Siedepunkt 214 bis 218°, indem eine entsprechende Menge von Isobutylbromid unangegriffen bleibt. Wohl aber bildet sich Isobutylenbromid, wenn man Brom auf Isobutyljodid einwirken läſst. Auch hierbei entstehen leicht bromreichere Producte. Das so erhaltene Bromid siedete zwischen 146 und 150° und lieferte beim Erhitzen mit Wasser Isobutylaldehyd.

Butylenglycol. A. Kekulé (1) erhielt Butylenglycol $C_4H_{10}O_2$ durch Behandlung einer wässerigen Lösung von Aldehyd mit Natriumamalgam. Es wurde dabei die Flüssigkeit stets schwach sauer gehalten. Zur Gewinnung des Butylenglycols, das nur in sehr kleiner Menge auf diese Weise entsteht, wurde die vom Quecksilber abgegossene und filtrirte Flüssigkeit zunächst neutralisirt und destillirt, um den gebildeten Alkohol (2) zu gewinnen; dann wurde, nach Entfernung nicht näher untersuchter Nebenproducte durch Ausschütteln mit Aether, die wässerige Flüssigkeit bis fast zur Trockne eingedampft, mit Alkohol versetzt, von dem ausgeschiedenen Chlornatrium abfiltrirt und destillirt. Aus den höher siedenden Antheilen des Destillats konnte das Butylenglycol durch mehrmalige Rectification rein erhalten werden. Es ist eine wasserhelle, dickflüssige, dem Glycol ähnliche, bei 203·5 bis 204° siedende Flüssigkeit von süſsem, schwach stechendem Geschmack. In Wasser und Alkohol ist es leicht, in Aether nicht löslich. Mit Wasserdämpfen ist es nur wenig flüchtig. Durch Oxydation mit Salpetersäure liefert das Butylenglycol neben etwas Kohlensäure viel Essigsäure und reichliche Mengen von Oxalsäure; andere

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 56. — (2) Jahresber. 1862, 392.

organische Säuren entstanden dabei nicht. Auch bei Oxydation mit Chromsäure wurde neben Kohlensäure viel Essigsäure erhalten; die durch das angewandte Oxydationsmittel so leicht zersetzbare Oxalsäure war zerstört worden. Bei Anwendung beider Oxydationsmittel machte sich Crotonaldehyd (1) durch seinen charakteristischen Geruch bemerkbar; bei beiden wurden geringe Mengen von Acetaldehyd mit Sicherheit nachgewiesen. Aus dem Verhalten gegen Oxydationsmittel ergiebt sich für dieses Butylenglycol die Constitutionsformel : $ЄH_3$-ЄH(ΘH)-$ЄH_2$-$ЄH_2$(ΘH).

Isobutylen in tertiäres Isobutylchlorür.

D. Salessky (2) hat durch Einwirkung von Salzsäure auf Isobutylen $(ЄH_3)_2$-Є-$ЄH_2$ (3) tertiäres Isobutylchlorür $(ЄH_3)_2$-ЄH-$ЄH_2$Cl erhalten (4), welches bei 50 bis 51° siedet.

Amylalkohol.

Flavitzky (5) hat Amylen in einen Amylalkohol übergeführt (6), indem Er mit Amylendämpfen beladene

(1) Das Auftreten von Crotonaldehyd macht es wahrscheinlich, daſs die Reaction unter Wasserabspaltung und Bildung von Crotonalkohol beginnt. Durch besondere Versuche hat sich Kekulé überzeugt, daſs der *Crotonaldehyd*, sowohl mit Salpetersäure als auch mit wässeriger Chromsäure, genau dieselben Oxydationsproducte liefert, wie das Butylenglycol. Auch *Crotonsäure* liefert bei Oxydation mit Salpetersäure Oxalsäure, während bei Oxydation mit chroms. Kalium und Schwefelsäure Aldehyd nachgewiesen werden konnte. Salpetersäure und Chromsäure wirken also auf Substanzen mit doppelter Kohlenstoffbindung in ganz anderer Weise spaltend, als schmelzendes Kalihydrat. Sie lösen die dichtere Kohlenstoffbindung durch Zufuhr von Sauerstoff. Das schmelzende Kalihydrat ist kein wahres Oxydationsmittel; es wirkt vielmehr Säure bildend, aber gleichzeitig hydrogenisirend. — (2) N. Petersb. Acad. Bull. **18**, 77; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 480 (Corresp.). — (3) Vgl. Jahresber. f. 1869, 364. — (4) Isobutylen wird bei gewöhnlicher Temperatur nicht durch wässerige Chlorwasserstoffsäure absorbirt. Verdichtet man aber Isobutylen durch starkes Abkühlen in Röhren, welche concentrirte Salzsäure enthalten und erhitzt diese nach dem Zuschmelzen mehrere Stunden lang im Wasserbade, so erfolgt vollständige Umwandlung. — (5) N. Petersb. Acad. Bull. **18**, 78; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 479 (Corresp.). — (6) Vgl. Jahresber. f. 1863, 511; f. 1865, 99.

Amylalkohol. Kohlensäure in dem von Butlerow (1) gelegentlich der Darstellung von Trimethylcarbinol aus Isobutylalkohol beschriebenen Apparate mit verdünnter Schwefelsäure (2 Th. $H_2S\Theta_4$ auf 1 Th. $H_2\Theta$) behandelte (2), die saure Lösung nach dem Verdünnen mit viel Wasser destillirte und aus dem Destillat den Alkohol mit Potasche abschied. Der mit Potasche und schliefslich mit Aetzbaryt getrocknete Alkohol destillirte zwischen 100 und 108°. Das daraus mit PCl_5 dargestellte Amylchlorid $\Theta_5H_{11}Cl$ siedet bei 85 bis 87°. Bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure lieferte der Alkohol Dimethylaceton. — Das zu diesen Versuchen verwandte Amylen war mittelst Chlorzink aus gewöhnlichem Amylalkohol dargestellt.

Pentol. Rommier (3) hat das von Carius (4) beschriebene Pentol Θ_5H_4 in den flüchtigsten Theilen des Theeröles nicht auffinden können. Es konnte darin nur Schwefelkohlenstoff und Benzol nachgewiesen werden.

Trimethyläthylformen. W. Goriainow (5) hat durch Einwirkung von Zinkäthyl auf tertiäres Butyljodid Trimethyläthylformen Θ_6H_{14} $= \left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\(\Theta H_3)_3\end{matrix}\right\}\Theta$ erhalten (6). Es ist eine farblose, zwischen 43 und 48° siedende Flüssigkeit. Dampfdichte = 2·917.

Hexylalkohol (Decylalkohol). N. Idanow (7) machte Mittheilung über das Verhalten des Monobromacetylbromids gegen Zinkmethyl. Terhoukassow hatte durch Einwirkung von 1 Mol. Monobrom-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1870, 422. — (2) Etwa die Hälfte des Amylens löste sich in der Schwefelsäure, während ein anderer Theil sich in einen bei 155 bis 160° siedenden Kohlenwasserstoff verwandelte, der wohl hauptsächlich aus Diamylen bestand. — (3) Bull. soc. chim. [2] **18**, 70. — (4) Jahresber. f. 1865, 328. — (5) N. Petersb. Acad. Bull. **18**, 75; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 479 (Corresp.). — (6) Die Reaction ist sehr heftig und geht unter Wärmeentwickelung vor sich. Zur Reinigung leitet man die entstehenden Dämpfe des Kohlenwasserstoffs durch Salzsäure, fängt sie in stark abgekühltem Alkohol auf, destillirt nach dem Vermischen dieser Lösung mit Wasser ab und behandelt das Destillat successive mit Brom, Alkalilösung und Natrium. — (7) N. Petersb. Acad. Bull. **18**, 80; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 479.

acetylbromid auf 2 Mol. Zinkmethyl und sofortige Behandlung des Productes mit Wasser zwei verschiedene Verbindungen erhalten. Die eine war ein stechend riechendes, in Wasser unlösliches bromhaltiges Oel, während sich die andere in Wasser löste und daraus mit Potasche wieder abgeschieden werden konnte. Die letztere Verbindung hat Idanow näher untersucht. Das mit Aetzbaryt entwässerte und darauf rectificirte Product destillirte zwischen 110° und 112°, gab aber trotz des constanten Siedepunktes bei der Analyse Zahlen, welche zwischen den von den Formeln $C_6H_{12}O$ und $C_6H_{14}O$ verlangten lagen. Das mittelst PCl_5 daraus dargestellte, bei 86 bis 89° siedende Chlorid enthielt 33·45 und 33·80 Proc. Chlor, während sich für $C_5H_{11}Cl$ 33·33 Proc. berechnen. Bei Oxydation des Alkohols mit Chromsäuregemisch wurde Dimethylaceton und Essigsäure erhalten. — Butlerow (1) bemerkt hierzu, dafs Anitow durch Einwirkung von Monobromacetylbromid auf Zinkäthyl einen *Decylalkohol* $C_{10}H_{22}O$ erhalten habe, der bei 155 bis 157° siedet, und dafs, danach zu schliefsen, der von Idanow erhaltene Alkohol wahrscheinlich ein *Hexylalkohol* sei. Demnach würde bei diesen Reactionen der Eintritt von vier Alkoholradicalen stattfinden. Hexylalkohol (Decylalkohol).

Pawlowsky (2) hat Dimethylallylcarbinol $\left.\begin{matrix}C_3H_5\\(CH_3)_2\end{matrix}\right\}C.OH$ durch Einwirkung von Zinkmethyl auf Crotonsäurechlorid (3) und Behandlung des Productes mit Wasser dargestellt. Nach dem Entwässern mit Potasche bildet es ein dickes Dimethylallylcarbinol.

(1) N. Petersb. Acad. Bull. 18, 81 (Anm.); Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 479. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 331 (Corresp.). — (3) Zur Darstellung des *Crotonsäurechlorids* wurde das Natriumsalz der Crotonsäure, welche aus Allyljodid nach der Methode von Claus dargestellt war, mit Phosphoroxychlorid 4 Stunden lang auf 100° erhitzt. Das bei nachheriger Destillation übergehende Chlorid ist eine farblose, an der Luft rauchende, dem Butyrylchlorid ähnlich riechende Flüssigkeit, die bei 123 bis 128° siedet und durch kaltes Wasser wenig, rascher durch heifses Wasser zersetzt wird.

Oel, welches bei 110 bis 115° siedet und einen an tertiäre Alkohole erinnernden Fruchtgeruch besitzt. Natrium löst sich darin unter Wasserstoffentwicklung. Mit Brom verbindet es sich sehr energisch, indem ein schweres, in Wasser unlösliches Oel entsteht.

Hexylen.

N. Tchaïkowsky (1) hat durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Zinkäthyl dargestelltes Methyldiäthylcarbinol mittelst Jodwasserstoffsäure in das Jodid $(CH_3)(C_2H_5)_2CJ$ übergeführt und durch Behandlung desselben mit alkoholischer Kalilauge ein bei 68 bis 72° siedendes Hexylen C_6H_{12} erhalten. Es ist leichter als Wasser und besitzt einen starken Geruch. Dampfdichte = 2·959 (ber. 2·908). Mit Jodwasserstoff liefert es wieder das ursprüngliche Jodid.

Pinakon gegen Jodwasserstoffsäure.

G. Bouchardat (2) erhielt durch dreistündiges Erhitzen von 1 Th. Pinakon mit 25 Th. einer bei 0° gesättigten Jodwasserstoffsäure auf 160° und Destilliren des Products neben Pinakolin $C_6H_{12}O$ ein *Hexyljodid* $C_6H_{11}J$ (3). Erhitzt man Pinakon mit Jod, Phosphor und Wasser, so entstehen dieselben Producte, aber man erhält weniger Hexyljodid. Dieses ist etwas schwerer als Wasser und siedet unter Jodabscheidung bei 142 bis 145°. Bei Behandlung mit Zink und Salzsäure liefert es einen Kohlenwasserstoff, welcher leichter als Wasser ist, schon unter 100° siedet und sich mit Brom ohne Entwickelung von Bromwasserstoff zu flüssigem, sehr schwerem *Hexylenbromid* $C_6H_{12}Br_2$ verbindet. Wird das Jodid $C_6H_{11}J$ mit dem 15-fachen Volum bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure 3 Stunden lang auf 270° erhitzt, so entsteht neben geringen Mengen brennbarer Gase und höher siedender Kohlenwasserstoffe als Hauptproduct ein *Hexylwasserstoff* C_6H_{14} (4), welcher

(1) N. Petersb. Acad. Bull. **17**, 498. — (2) Compt. rend. **74**, 809; Bull soc. chim. [2] **17**, 197; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1871, 698. — (3) Bezüglich der Einwirkung von HJ auf Pinakon vgl. Jahresber. f. 1871, 422. — (4) Bouchardat ist der Ansicht, dafs dieser Kohlenwasserstoff identisch sei mit dem von Berthelot (Jahresber. f. 1867, 348) durch

bei 59° siedet, nicht in einer Kältemischung erstarrt, in der Kälte nicht sofort durch Brom angegriffen wird und sich nicht mit Schwefelsäure verbindet. Dampfdichte = 2·947. Brom wirkt auf das Jodid $C_6H_{11}J$ schon in der Kälte lebhaft ein, indem ein Bromid $C_6H_{10}Br_4$ entsteht, das nach Entfernung von überschüssigem Brom und ausgeschiedenem Jod aus Chloroform sich in schönen Krystallen abscheidet, welche bei 120° schmelzen und schon unterhalb des Schmelzpunktes unzersetzt sublimiren.

A. Ladenburg (1) hat durch Behandlung (2) von Orthoameisensäureäther mit Zinkäthyl und Natrium (3) Triäthylmethan $CH(C_2H_5)_3$ dargestellt. Zur Abscheidung desselben aus dem Rohproduct wurde dieses fractionirt, der gegen 100° übergehende Theil mit Schwefelsäure geschüttelt und das Ungelöste gewaschen, getrocknet und rectificirt. Das so erhaltene Triäthylmethan ist eine farblose Flüssigkeit von schwachem Petroleumgeruch, die bei Triäthylmethan.

Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Diallyl erhaltenen. Fittig (Zeitschr. Chem. 1871, 699 Anm.) hält diese Annahme für unwahrscheinlich und weist darauf hin, dafs dieser Kohlenwasserstoff wahrscheinlich identisch sei mit Schorlemmer's (Jahresber. f. 1867, 566) Diisopropyl. — (1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 752. — (2) Es wurden 100 g Orthoameisensäureäther mit 40 g Zinkäthyl gelinde am Rückflufskühler erwärmt und nach und nach 20 g Natrium zugesetzt, wobei sich brennbare Gase entwickelten und sich Zink abschied. Nach Beendigung der Einwirkung wurde abdestillirt und das nach mehrmaligem Fractioniren über 144° Siedende von Neuem mit Zinkäthyl und Natrium behandelt. Diese Operationen wurden fünfmal wiederholt und das etwa 12 g betragende Product schliefslich durch fractionirte Destillation in einen gegen 100° und einen zwischen 142 und 144 siedenden Theil zerlegt. Um zu untersuchen, ob das höher siedende Product *Propional* $CH(C_2H_5)_3O_2$ enthalte, wurde es durch wässerige Jodwasserstoffsäure zersetzt. Die bei der Destillation zuerst übergehenden Tropfen siedeten gegen 54°, zeigten die Reactionen eines Aldehyds, waren aber jodhaltig (von Jodäthyl) und gaben bei der Oxydation mit Chromsäure eine flüchtige Säure, deren Silbersalz Zahlen lieferte, die sich mehr dem essigs. als dem propions. Silber näherten, so dafs die Bildung von Propional nicht mit Bestimmtheit behauptet werden kann. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1871, 498.

96° siedet. Spec. Gew. bei 27° = 0·689. Dampfdichte = 101·5.

Diamylen, Tereben und Triamylen, Constitution.

V. v. Richter (1) erörterte die Constitution des Diamylens, Terebens und Triamylens. Bezüglich dieser Darlegungen müssen wir auf die Abhandlung verweisen.

Bei der Destillation von Ricinusöl entstehende Kohlenwasserstoffe.

D. Amato (2) erhielt durch Destillation der bei der Darstellung von Oenanthol aus Ricinusöl zurückbleibenden schwammigen Masse ein Product (3), aus dessen unterhalb 200° siedendem Theil sich nach Behandlung mit rauchender Schwefelsäure durch fractionirte Destillation *Heptylwasserstoff* C_7H_{16} vom Siedep. 95 bis 100° und *Undecylwasserstoff* $C_{11}H_{24}$ vom Siedep. 180 bis 185° isoliren liefs. Fraction 145 bis 150° enthielt 81·7 Proc. C und 14·8 Proc. H; Fraction 160 bis 165° 81·5 Proc. C und 15·6 Proc. H; Fraction 195 bis 200° 82·6 Proc. C und 14·7 Proc. H. Diese Körper waren bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, unlöslich in Wasser, mäfsig löslich in Alkohol und mischbar mit Aether.

Paraffin.

P. Champion und H. Pellet (4) haben das Verhalten des Paraffins gegen Salpetersäure resp. Salpeterschwefelsäure untersucht (5). Erwärmt man Paraffin mit Salpeterschwefelsäure 60 Stunden lang auf 90°, indem man von Zeit zu Zeit rauchende Salpetersäure zugiebt, so erhält man ein flüssiges Reactionsproduct, das man mit Wasser wäscht und mit Chlorcalcium trocknet. Champion und Pellet nennen es *Paraffinsäure* und stellen dafür die Formel $C_{13}H_{26}NO_5$ auf. Spec. Gew. bei 15° = 1·14. Sie erstarrt erst bei — 10°, ist unlöslich in Wasser, löslich in Aether, Weingeist, Amyl- und Methylalkohol, reagirt sauer und löst sich in Ammoniak, Kali und Natron, mit denen sie Verbindungen eingeht. Das *Natriumsalz* ist in absolutem Alkohol löslich und bleibt beim Verdunsten dieser Lösung

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 384. — (2) Gazz. chim. ital. 1872, 6. — (3) Jahresber. f. 1870, 618. — (4) Compt. rend. 74, 1576. — (5) Jahresber. f. 1870, 502; f. 1868, 324.

als amorphe, schwach gelblich gefärbte Masse zurück. Mit Baryum- und Silbersalzen giebt es Niederschläge. Den *Methyläther* erhält man durch Behandlung einer Lösung von Paraffinsäure in Methylalkohol mit Chlorwasserstoff. Er ist löslich in Alkohol und Aether und krystallisirt allmählich wie Paraffin. Der *Aethyl-* und der *Amyläther* besitzen analoge Eigenschaften wie der vorige Aether und entsprechen wie dieser der Formel $C_{13}H_{25}NO_5 . (C_nH_{2n+1})$. Die rohe Paraffinsäure enthält einen in Wasser löslichen Körper, der beim Verdampfen der Lösung als feste weifse Masse hinterbleibt, deren Zusammensetzung nach Champion und Pellet $C_{26}H_{52}NO_{15}$ ist. Behandelt man Paraffin 10 Tage lang mit Salpeterschwefelsäure, so entsteht eine Verbindung von der Formel $C_{11}H_{22}NO_6$, welche analoge Eigenschaften wie die Paraffinsäure besitzt. Rauchende Salpetersäure wirkt bei 110° unter Druck heftig auf Paraffin ein; die dabei entstehende Verbindung scheint von den genannten verschieden zu sein. — Chlor wirkt im Sonnenlicht auf Paraffin rasch unter Chlorwasserstoffbildung ein und liefert eine Reihe farbloser, flüssiger, gechlorter Verbindungen. Analoge Verbindungen erhält man bei Behandlung von Paraffin mit Brom bei 105 bis 110°, oder Einleiten der Bromdämpfe in das auf 175° erhitzte Paraffin (1). Jod wirkt selbst bei 200° nur schwierig auf Paraffin ein.

Paraffin.

R. Fittig (2) schlägt vor, zur Unterscheidung der drei Reihen isomerer Disubstitutionsproducte des Benzols an der von Kekulé eingeführten Bezeichnung durch die Vorsilben Ortho-, Meta- und Para- festzuhalten, da die Unterscheidung nach V. Meyer durch die Ziffern 1:2,

Aromatische Kohlenwasserstoffe und Derivate. Nomenclatur aromatischer Verbindungen.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1870, 248. — (2) Zeitschr. Chem. 1871, 587.

1:3 und 1:4 Hypothetisches enthalte und solches aus der Nomenclatur möglichst fern zu halten sei. Ferner schlägt Fittig vor, die drei Phtalsäuren als die Repräsentanten der Gruppen anzusehen und alle Verbindungen, die in die Reihe der Phtalsäure gehören als Orthoverbindungen, alle, welche in die Reihe der Isophtalsäure gehören als Metaverbindungen und alle, welche in die Reihe der Terephtalsäure gehören als Paraverbindungen zu bezeichnen.

Constitution von Benzolderivaten.

V. v. Richter (1) hat Seine (2) Untersuchungen über die Constitution von Benzolderivaten fortgesetzt. Er weist zunächst auf einige Thatsachen hin, welche die von Ihm früher ausgesprochene Ansicht bestätigen, dafs bei der von Garrick (3) und von Irelan (4) ausgeführten Ueberführung der *Benzoldisulfosäure* und *Brombenzolsulfosäure* in Terephtalsäure eine Umlagerung stattfindet. Er theilt ferner Beobachtungen mit über das Verhalten der beiden isomeren *Bromnitrotoluole* $C_6H_3(CH_3)(NO_2)Br$ gegen Cyankalium, welche man nach Wroblewsky und Kurbatow (5) beim Nitriren von reinem Parabromtoluol erhält. Das feste, bei 43° schmelzende Bromnitrotoluol ist Parabrommetanitrotoluol (6). Beim Erhitzen der alkoholischen Lösung desselben mit Cyankalium auf 220° und Kochen des Products mit alkoholischer Kalilauge entsteht eine *Bromtoluylsäure*, deren Baryum- und Calciumsalz sehr leicht löslich ist, äufserst schwierig krystallisirt und an der Luft verwittert.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 422. — (2) Jahresber. f. 1871, 430. — (3) Jahresber. f. 1869, 395. — (4) Jahresber. f. 1869, 617. — (5) Jahresber. f. 1870, 527. — (6) Dafs das bei 43° schmelzende Bromnitrotoluol als Parabrommetanitrotoluol aufzufassen ist, ergiebt sich daraus, dafs Hübner aus demselben Metatoluidin erhielt, und dafs Heynemann (Jahresber. f. 1870, 527) dasselbe Bromnitrotoluol aus Dinitrotoluol durch Reduction und Ersatz der Amidogruppe durch Brom darstellte. Die Versuche von Beilstein und Kuhlberg (Jahresber. f. 1869, 398) haben aber gezeigt, dafs bei der Reduction des Dinitrotoluol die Paragruppe reducirt wird. In dem flüssigen Parabromnitrotoluol kann alsdann die Nitrogruppe nur an der Orthostelle stehen.

Durch Behandlung dieser Bromtoluylsäure mit Natriumamalgam erhielt v. Richter eine Toluylsäure, welche sich dadurch als *Isotoluylsäure* (1) charakterisirte, daſs sie bei der Oxydation mit Chromsäure Isophtalsäure (2) lieferte. Die aus dem reinen Calciumsalz abgeschiedene Isotoluylsäure schmolz bei 108 bis 109°. Sie krystallisirt in schönen Nadeln, die in heiſsem Wasser sehr leicht, in kaltem ziemlich leicht löslich sind. Das *Calciumsalz* $(C_8H_7O_2)_2Ca$, $3^1/_2 H_2O$ ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt daraus in concentrisch gruppirten flachen Nadeln; über Schwefelsäure verliert es 3 Mol. H_2O. Das *Baryumsalz* $(C_8H_7O_2)_2Ba$, $2 H_2O$ ist in kaltem Wasser weniger löslich als das Calciumsalz und krystallisirt aus Wasser in glänzenden Blättchen, die ihr Krystallwasser über Schwefelsäure nicht verlieren. — Das *flüssige Bromnitrotoluol* (Parabromorthonitrotoluol) liefert bei Behandlung mit Cyankalium u. s. w. nicht die entsprechende Cyanverbindung, was sich aus der entfernteren Stellung der Nitrogruppe zum Brom, sowie auch aus der Nähe der Methylgruppe erklärt. — Aus dem Mitgetheilten folgert v. Richter, daſs die Metareihe des Toluols und der Benzoësäure zur Reihe der Isophtalsäure gehört und bespricht einige mit dieser Ansicht im Zusammenhang stehende Thatsachen, bezüglich welcher Darlegungen wir auf die Abhandlung verweisen. Gestützt auf Seine Untersuchungen über die Constitution von Benzolderivaten classificirt v. Richter nachgenannte Verbindungen in folgender Weise: Constitution von Benzolderivaten.

Chinon	Dinitrobenzol	Flüchtiges Nitrophenol
Oxybenzoësäure	Salicylsäure	Paraoxybenzoësäure
Phtalsäure	Isophtalsäure	Terephtalsäure
(1, 2)	(1, 3)	(1, 4).

C. Gräbe (3) empfiehlt zur Reduction aromatischer Reduction aromatischer Verbindungen.

(1) Jahresber. f. 1869, 573; f. 1870, 682 u. 698. — (2) Dieselbe krystallisirte aus warmem Wasser in langen haarfeinen Nadeln; vgl. Jahresber. f. 1871, 685 u. 686. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 678.

Reduction aromatischer Verbindungen.

Verbindungen (1), diese mit Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor zu erhitzen. Gräbe verwendet dabei nur so viel Jodwasserstoffsäure vom Siedep. 127°, dafs der Wassergehalt derselben ausreicht, um aus dem ausgeschiedenen Jod und dem Phosphor Jodwasserstoff und phosphorige Säure zu bilden. Dieses Verfahren erlaubt, die Röhren mit gröfseren Quantitäten (2½ und selbst 3 g Phosphor) zu beschicken. In dieser Weise hat Gräbe *Carbazol* (2), *Naphtalin* und *Cymol* (S. 370) in Wasserstoffadditionsproducte übergeführt (3). — Auch F. Wreden (4) empfiehlt ein Verfahren zur Reduction aromatischer Kohlenwasserstoffe, welches im Wesentlichen mit dem eben angeführten übereinstimmt. Er hat es am *Isoxylol* erprobt. Die mit je 2 cbcm Isoxylol, 0·5 g rothem Phosphor und 10 cbcm bei 0° rauchender Jodwasserstoffsäure beschickten Röhren (5) wurden zuerst 12 Stunden lang auf 170°, dann 12 Stunden lang auf 240° erhitzt. Als Reactionsproduct wurde ein Gemenge der Kohlenwasserstoffe C_8H_{16} und C_8H_{18} erhalten. Anfänglich entstand dabei Jodphosphonium (6). Beim Oeffnen der Röhren nach Beendigung der Reaction entweicht Wasserstoff und gasförmiger Jodwasserstoff; Phosphorwasserstoff konnte nicht beobachtet werden. Das Auftreten von Jodphosphonium zu Anfang des Erhitzens und von gasförmigem Jodwasserstoff zu Ende der Reaction zeigt, dafs beide reducirende Agentien wirksam sind und dafs letzteres bis zu Ende in höchst concentrirtem Zustande hinterbleibt, während bei Anwendung von Jodwasserstoffsäure allein die Stärke derselben mit der Abscheidung von Jod beständig abnimmt und daher gröfsere Quantitäten derselben und höhere Temperatur erforderlich sind.

(1) Jahresber. f. 1867, 342; f. 1868, 290. — (2) Dieser Bericht: „Amine, aromatische". — (3) Vgl. Graebe und Liebermann: Anthracenhydrüre, Jahresber. f. 1868, 394; f. 1869, 491. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 608. — (5) Bei gröfserer Beschickung oder Anwendung von mehr Phosphor zersprangen die Röhren beim Erhitzen. — (6) Jahresber. f. 1864, 139.

Fr. Pfankuch (1) hat Seine (2) Untersuchung über Bildungsweisen von Kohlenwasserstoffen ausführlicher veröffentlicht. Zur Ergänzung des früher Mitgetheilten möge noch Folgendes angeführt werden. Valerians. Kalium liefert beim Erhitzen mit Phenolkalium *Isobutylbenzol* vom Siedep. 160°. Wird das Calciumsalz der Monochlorbenzoësäure (aus Benzoësäure, chlors. Kalium und Salzsäure) mit Phenolkalium erhitzt, so entsteht *Monochlordiphenyl* $C_6H_5 . C_6H_4Cl$ vom Schmelzp. 89°. Nitrobenzoës. Calcium giebt beim Erhitzen mit Phenolkalium *Mononitrodiphenyl* $C_6H_5 . C_6H_4(NO_2)$ (3). Dieses schmilzt bei 86° und ist in Alkohol und in Aether leicht löslich. Wird es aus der alkoholischen Lösung mit Wasser ausgefällt, so erhält man es in dem Diphenyl gleichenden Blättchen, wird dagegen das Lösungsmittel langsam verdunstet, so hinterbleibt es in langen weifsen Prismen, die sich nicht am Licht färben. Es besitzt einen intensiven, angenehmen Geruch. Wird Tribromphenolkalium mit essigs. Kalium erhitzt, so destillirt *Tribromtoluol* über, das in weifsen kleinen Nadeln krystallisirt, in heifsem Alkohol leicht, in Aether wenig löslich ist und bei 150° schmilzt. Bildungsweisen von Kohlenwasserstoffen.

A. Baeyer (4) fand, dafs Aldehyde sich mit aromatischen Kohlenwasserstoffen unter Wasserabspaltung zu verbinden vermögen. Setzt man concentrirte Schwefelsäure zu einem Gemisch von Benzol und essigs. Methylen (5), Aromatische Kohlenwasserstoffe gegen Aldehyde.

(1) J. pr. Chem. [2] 6, 103. — (2) Jahresber. f. 1871, 434. — (3) Bei der Darstellung desselben mufs man der wohlgetrockneten Mischung viel Sand zusetzen und es mufs mit aller Vorsicht erwärmt werden, weil sonst die Reaction zu heftig wird und sogar Explosion eintreten kann. Das Destillat versetzt man nach dem Abdunsten des entstandenen Nitrobenzols mit Natronlauge, filtrirt, wäscht die auf dem Filter bleibende dunkelbraunrothe Masse ab, löst sie in möglichst wenig Alkohol und fällt mit Wasser aus. Durch Wiederholung der letzteren Operation, Destilliren mit Wasserdämpfen und Umkrystallisiren aus Alkohol wird das Mononitrodiphenyl rein erhalten. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 1097. — (5) Vgl. diesen Bericht : Verbindungen der Phenole mit Aldehyden.

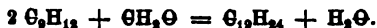
Aromatische Kohlenwasserstoffe gegen Aldehyde.

so verharzt die Masse unter Entwicklung eines an Benzylalkohol erinnernden Geruches. Fügt man jedoch bei der Reaction eine grofse Menge von Eisessig zu, so erhält man eine reichliche Menge eines aus Kohlenwasserstoffen bestehenden, von etwa 260 bis über 360° siedenden Oeles. Fraction 260 bis 280° erstarrte zu einer erst über 48° schmelzenden Masse. — Chloral wirkt auf Benzol in Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure glatt im Sinne der Gleichung:



$$2\,C_6H_6 + C_2Cl_3HO = C_{14}H_{11}Cl_3 + H_2O$$

ein (1). Das entstehende *Diphenyltrichloräthan* $(C_6H_5)_2HC\text{-}CCl_3$ krystallisirt aus Alkohol in glänzenden weifsen Blättchen, die bei 64° schmelzen. — Versetzt man eine Mischung von 1 Th. essigsaurem Methylen, 1 Th. Mesitylen und 10 Th. Eisessig mit einem abgekühlten Gemenge von 10 Th. Eisessig mit dem gleichen Volum concentrirter Schwefelsäure und schüttelt von Zeit zu Zeit um, so scheidet sich im Verlauf von 24 Stunden eine reichliche Menge grofser farbloser Krystalle ab. Man versetzt nun mit Wasser, schüttelt mit Aether aus und erhält durch Verdunstung desselben das gebildete *Dimesitylenmethan* $C_9H_{11}\text{-}CH_2\text{-}C_9H_{11}$ in grofsen farblosen monoklinen, bei 130° schmelzenden Prismen. Die Reaction verläuft demnach im Sinne der Gleichung:



$$2\,C_9H_{12} + CH_2O = C_{19}H_{24} + H_2O.$$

Abspaltung von Blausäure aus Nitroverbindungen.

H. Hübner und J. Post (2) machten Mittheilung über Abspaltung von Blausäure aus Nitroverbindungen.

(1) Man versetzt ein Gemenge von 2 Mol. Benzol und 1 Mol. Chloral mit dem gleichen Volum concentrirter Schwefelsäure, schüttelt um, kühlt die nach einiger Zeit sich erwärmende Masse und schüttelt wieder bis die Wärmeentwickelung aufhört. Darauf giefst man die oben aufschwimmende blaugefärbte Schicht ab, schüttelt sie von Neuem mit dem gleichen Volum Schwefelsäure, bis sich ein Krystallbrei gebildet hat, der sich beim Umschütteln und Stehen nicht mehr verändert, wäscht die auf Wasserzusatz sich ausscheidende Masse mit kaltem, dann mit heifsem Wasser und krystallisirt aus heifsem Alkohol um. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 408.

Sie fanden, dafs *Dinitrobenzol* (Schmelzp. 90°) beim Kochen mit Kali- oder Natronlauge rasch eine Zersetzung erleidet, unter Abspaltung von Blausäure. Selbst ganz verdünnte Lauge wirkt bei längerem Kochen auf Dinitrobenzol in dieser Weise ein. Auch *Mononitrobenzol* liefert Blausäure, wenn es kurze Zeit mit schmelzendem Kali in Berührung gebracht wird. Ebenso entsteht bei Einwirkung von Kalilauge auf *Trinitrophenol* Blausäure. Wöhler (1) hatte schon im Jahr 1828 beobachtet, dafs dieser Körper bei Behandlung mit Barytwasser Blausäure liefere. Abspaltung von Blausäure aus Nitroverbindungen.

A. Kekulé (2) theilte Seine Ansichten mit über die Constitution des Benzols. Es wurde hierüber schon S. 111 berichtet. Benzol, Constitution.

Nach P. Schützenberger (3) bleibt Benzol beim Erhitzen mit Jod auf 250° fast ganz unverändert und entsteht hierbei nur sehr wenig einer schwarzen, kohligen, Jod enthaltenden Materie, etwas Jodwasserstoff und eine Spur dickflüssiger Kohlenwasserstoffe. Benzol gegen Jod.

A. Ladenburg (4) erhielt bei Einwirkung von feuchtem Chlor auf Monochlorbenzol im Sonnenlicht nur *ein Pentachlorbenzol.* Er bezweifelt die Richtigkeit der Angaben von Jungfleisch (5) und von Otto (6) betreffs der Existenz einer zweiten Modification des Pentachlorbenzols. Bezüglich des Schmelz- und Siedepunktes von *Tetra-, Penta-* und *Hexachlorbenzol* macht Ladenburg folgende Angaben : Gechlorte Benzole.

(1) Pogg. Ann. **13**, 488. — (2) Ann. Chem. Pharm. **162**, 77. — (3) Compt. rend. **75**, 1767. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 789. — (5) Jahresber. f. 1868, 353 u. 357. — (6) Jahresber. f. 1866, 572; f. 1870, 519.

	Schmelzp.	Siedep:
$C_6H_2Cl_4$	27 bis 28°	245 bis 248
C_6HCl_5	85 „ 86°	275 „ 277
C_6Cl_6	225°	—

E. Jungfleisch (1) antwortet hierauf und versucht die von Ladenburg gegen die Existenz einer zweiten Modification des Pentachlorbenzols vorgebrachten Gründe zu widerlegen.

Dibrombenzol. Fr. Riese (2) hat Seine Untersuchungen über β-Dibrombenzol (3) und über die Einwirkung von Natrium auf krystallisirtes Dibrombenzol (4) ausführlicher mitgetheilt.

V. Meyer und O. Stüber (5) haben das nach Riese (6) durch Einwirkung von Brom auf Benzol dargestellte flüssige Dibrombenzol mit dem von Ihnen (7) aus Dibromanilin erhaltenen Dibrombenzol verglichen und gefunden, daſs die beiden Körper nicht identisch, sondern nur isomer sind. Meyer und Stüber fanden die Angaben von Riese bezüglich des flüssigen Dibrombenzols in jeder Hinsicht bestätigt.

Nitrobenzol. Nach L. de Koninck und P. Marquart (8) entsteht beim Kochen von Nitrobenzol mit Phosphorsuperchlorid kein Chlorbenzol und wirkt auch Schwefelphosphor auf Nitrobenzol nicht ein.

Benzolkalium. H. Abeljanz (9) beobachtete, daſs beim Erhitzen von Benzol mit überschüssigem Kalium auf 240 bis 250° ersteres vollständig verschwindet, indem ein schwarzer, dem Naphtalinkalium ähnlicher Körper entsteht, der in dünnen Schichten blaue Farbe zeigt. Beim Oeffnen der Röhren zeigt sich kein Druck, wonach bei dieser Reaction ein Additionsproduct, Benzolkalium, gebildet wird. In trockenem Zustande ist es sehr explosiv. Mit Wasser zersetzt

(1) Bull. soc. chim. [2] 18, 531. — (2) Ann. Chem. Pharm. 164, 161 u. 176. — (3) Jahresber. f. 1869, 387. — (4) Jahresber. f. 1870, 559. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 52. — (6) Jahresber. f. 1869, 388. — (7) Jahresber. f. 1871, 446. — (8) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 12. — (9) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 1027.

es sich heftig. Bei langsamer Zersetzung oder unter einer Benzolschicht mit Wasser liefert es *Diphenyl*.

Toluol gegen Jod.

Nach einer Mittheilung von P. Schützenberger (1) entstehen beim Erhitzen von Toluol mit Jod auf 250° Jodwasserstoff, Benzol, ein bei ca. 140° siedender Kohlenwasserstoff (Xylol?), das von Zincke (2) beschriebene *Benzyltoluol* und oberhalb 310° siedende Producte (3). Bei der Destillation der letzteren gehen zunächst dickflüssige nicht näher untersuchte Kohlenwasserstoffe über und erhält man einen bei gewöhnlicher Temperatur festen Destillationsrückstand von rother Farbe. Bei Behandlung desselben mit kochendem absolutem Alkohol erhält man eine röthlichgelbe Lösung, aus der sich beim Erkalten zinnoberrothe sehr kleine Körnchen ausscheiden, welche keine krystallinische Structur erkennen lassen. Dieser Körper ist leicht löslich in Benzol und Chlorkohlenstoff, schwerer löslich in heifsem Alkohol, fast unlöslich in kaltem. Er schmilzt bei ca. 100°. Die Analyse desselben wies auf die Formel $n(C_{14}H_{11})$ hin. Versetzt man seine Lösung in Chlorkohlenstoff mit Brom, so entsteht ein hellgelbes Substitutionsproduct $n(C_{14}H_{10}Br)$ das in heifsem Alkohol sehr wenig löslich ist, und sich in Benzol und in Chlorkohlenstoff leichter löst.

Toluolderivate.

F. Beilstein und A. Kuhlberg (4) stellten *Parachlormetanitrotoluol* $C_6H_3Cl_p(NO_2)_m \cdot CH_3$ aus dem β-Nitrotoluidin $C_6H_3(NH_2)_p(NO_2)_m \cdot CH_3$ (Schmelzp. 77·5°) (5) dar. Das salpeters. Salz des letzteren wurde in die Diazoverbindung $C_7H_6(NO_2)N_2 \cdot NO_3$ übergeführt, die Lösung derselben mit absolutem Alkohol versetzt, mit Platinchlorid gefällt und der mit absolutem Alkohol gewaschene, gut getrocknete Niederschlag mit der 10 bis 12fachen Menge

(1) Compt. rend. 75, 1767. — (2) Jahresber. f. 1871, 437. — (3) Bei 100stündigem Erhitzen von Toluol für sich auf 270° entstehen kaum wahrnehmbare Spuren von Benzol und Xylol. — (4) Ann. Chem. Pharm. 158, 335. — (5) Jahresber. f. 1869, 398.

Toluolderivate. geglühter Soda oder geglühtem feinem Sand destillirt. Das stark gefärbte Destillat wurde durch Wasserdampf abgetrieben und nach dem Abfiltriren und Abpressen durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Das so erhaltene p-Chlor-m-Nitrotoluol krystallisirt in langen glänzenden, schwach gelblichen Nadeln, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in kochendem Alkohol, wenig in kaltem. Schmelzp. 38°. Es verflüchtigt sich leicht mit Wasserdämpfen. Ein Gemisch von Kaliumdichromat und Schwefelsäure, die mit dem doppelten Volum Wasser verdünnt war, wirkte selbst bei dreitägigem Kochen damit nicht ein. Bei Behandlung mit Zinn und concentrirter Salzsäure liefert es *Parachlormetatoluidin.* Nach erfolgter Reduction erstarrt die Masse zum Krystallbrei, den man mit Wasser übergiefst, aufkocht und filtrirt. Beim Erkalten erhält man zinnfreie, farblose, glänzende Krystallblätter des *salzsauren Chlortoluidins* $C_7H_8(NH_2)Cl, HCl + H_2O$. Das *salpeters. Salz* bildet lange breite Nadeln; es ist wasserfrei. Die freie Base schmilzt schon bei verhältnifsmäfsig niedriger Temperatur. — *Orthonitroparabromtoluol* $C_6H_3(NO_2)_oBr_p . CH_3$ erhielten Beilstein und Kuhlberg durch Umwandlung des nitrirten p-Toluidins in das Perbromid des Diazokörpers und Zerlegung desselben mit absolutem Alkohol. Es krystallisirt aus schwachem Weingeist in feinen gelblichen Nadeln. Schmelzp. 33 bis 34°. *Orthonitroparajodtoluol* $C_6H_3(NO_2)_oJ_p . CH_3$ wurde dargestellt durch Ueberführung des nitrirten p-Toluidins in das schwefels. Diazosalz und Behandlung desselben mit Jodwasserstoffsäure. In kochendem Alkohol ist das o-Nitro-p-Jodtoluol leicht löslich und krystallisirt daraus in gelben flachen Nadeln. Es schmilzt bei 55 bis 56° und ist mit Wasserdämpfen schwerflüchtig. In Schwefelkohlenstoff ist es äufserst leicht löslich. *Metajodtoluol* $C_6H_4J_m . CH_3$ entsteht bei Behandlung des aus salpeters. Metatoluidin erhaltenen Diazoderivats mit Jodwasserstoffsäure. Es wird durch Destillation mit Wasserdämpfen und Rectification gereinigt. Es ist eine farblose, unzersetzt bei 204° siedende Flüssigkeit, die

bei —14° nicht erstarrt. Spec. Gew. = 1·697 bei 20°. Beim Kochen mit Chromsäuregemisch wird es gröfstentheils verbrannt. Durch Eintragen desselben in rauchende Salpetersäure erhält man *Nitrometajodtoluol* $C_6H_3(NO_2)J_m.CH_3$, das auf Zusatz von Wasser als bald erstarrendes Oel ausfällt. Nach dem Umkrystallisiren aus Weingeist bildet es mikroskopische, bei 103 bis 104° schmelzende Nadeln, die in kochendem Alkohol ziemlich leicht löslich sind. Das aus Orthotoluidin dargestellte *Orthojodtoluol* $C_6H_4J_o.CH_3$ ist eine farblose Flüssigkeit, welche denselben Siedepunkt (204°) und dasselbe spec. Gew. (1·698 bei 20°) wie das Metajodtoluol besitzt; auch gegen Chromsäuregemisch verhält es sich wie dieses. Durch Lösen in rauchender Salpetersäure und Fällen mit Schnee liefert das Orthojodtoluol ein bald erstarrendes Oel, aus welchem nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol ein bei 108 bis 109° schmelzender, in kleinen Nadeln krystallisirender Körper, wahrscheinlich ein *Nitroorthojodtoluol*, erhalten wurde.

Toluolderivate.

H. Hübner und G. Retschy (1) machten Mittheilung über krystallisirtes und flüssiges Bromtoluol aus Toluol und ihre Unterscheidung durch ihre Sulfosäuren. Diese beiden Bromtoluole entstehen gleichzeitig bei Einwirkung von Brom auf Toluol. Das durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol und sorgfältiges Abpressen vollkommen gereinigte *krystallisirte Parabromtoluol* siedet bei 185·2° (Quecksilberfaden ganz im Dampf) und schmilzt bei 28 bis 29°. In der erstarrenden Schmelze zeigte das Thermometer genau 28°. Beim Auflösen desselben in rauchender Schwefelsäure bei einer 80° nicht übersteigenden Temperatur entstehen zwei isomere Sulfosäuren, welche sich durch ihre Baryumsalze trennen lassen. — Zur Reindarstellung des *flüssigen Orthobromtoluols* wurde der von dem festen Bromtoluol abgegossene flüssige Theil, welcher ungefähr

(1) Zeitschr. Chem. 1871, 618.

Toluolderivate. die Hälfte des rohen Bromtoluols betrug, auf —20° abgekühlt. Nach Entfernung von wenig dabei auskrystallisirtem Parabromtoluol wurde die Flüssigkeit noch zweimal mehrere Stunden auf —21° abgekühlt und von wenigen Krystallblättern, welche sich bei der ersten Abkühlung zeigten, befreit. Nach wiederholter Rectification enthielt das Product doch noch kleine Mengen von Parabromtoluol, welche Hübner und Retschy durch Behandlung mit einer Mischung von Braunstein, Schwefelsäure und so viel Eisessig, als zur Lösung erforderlich, zu entfernen suchten (s. u.). Dabei wurde das Parabromtoluol zu Parabrombenzoësäure oxydirt; da aber auch ein Theil des Orthobromtoluols verbrannt wurde, so konnte nicht so lange oxydirt werden, bis sich keine Parabrombenzoësäure mehr bildete. Das aus dem Oxydationsgemisch mit Wasserdampf abgetriebene, mit Kalilauge geschüttelte, gewaschene, getrocknete und rectificirte Orthobromtoluol destillirte schliefslich zwischen 181 und 182°. Damit in Berührung gebrachte blanke Natriumscheiben waren nach 12 Stunden in kaum sichtbarer Weise angegriffen (1). Beim Schütteln und vorsichtigem Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure liefert es nur *eine* Sulfosäure (2).

Um flüssiges Bromtoluol von festem Bromtoluol zu befreien, kochte Dmochowsky (3) die in der Kälte abgeprefste Flüssigkeit wiederholt mit Chromsäuregemisch, so lange als sich noch Parabrombenzoësäure bildete. Es hinterbleibt alsdann eine bedeutende Menge des flüssigen Bromtoluols, das beim Oxydiren kaum Säure giebt.

E. Wroblevsky (4) hat *Metabromtoluol* $G_7H_7Br_m$ aus dem Metabromtoluidin nach der Griefs'schen Methode erhalten. Die Verwandlung des Metatoluidins in Diazotoluidin mufs in kleinen Mengen vorgenommen werden, da

(1) Jahresber. f. 1871, 453. — (2) Bezüglich der erwähnten Sulfosäuren vgl. diesen Bericht : „Sulfosäuren". — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 333 (Corresp.). — (4) Zeitschr. Chem. 1871, 609.

Toluolderivate.

eine sehr heftige Reaction stattfindet. Das flüssige Perbromid giebt bei der Zerlegung mit Alkohol Metabromtoluol. Die Ausbeute ist sehr gering, man erhält kaum 10 Proc. Das Metabromtoluol ist eine noch nicht bei —20° erstarrende Flüssigkeit, welche bei 182 bis 183° siedet. Spec. Gew. = 1·401 bei 18°. Bei der Oxydation mit Chromsäure entsteht ein Harz, aus welchem sich keine Säure ausziehen läfst. Beim Bromiren giebt es ein flüssiges Dibromtoluol. — Das *Dibromtoluol* $G_7H_6Br_oBr_m$ entsteht aus Metabromorthotoluidin $G_7H_6Br_m(NH_2)_o$ (1) durch Ueberführung des salpeters. Salzes desselben in die Diazoverbindung und Kochen des Perbromids mit absolutem Alkohol. Es ist identisch mit dem Dibromtoluol, welches durch Entfernung der Amidogruppe aus dem dibromirten Metatoluidin erhalten wird. Folglich ist es isomer mit dem Orthometadibromtoluol aus Orthobrommetatoluidin. Da die Formeln 1,2,3 und 1,2,5 zweien isomeren Verbindungen entsprechen, so bleibt für das Dibromtoluol aus dibromirtem Paratoluidin nur die einzig mögliche Form 1,2,6 (2).

Nach Beobachtungen von P. Jannasch und H. Hübner (3) gelingt es nur sehr schwer, aus dem Bromtoluol das Toluol zurückzubilden. Natriumamalgam und Wasser sind ohne Einflufs, nur Jodwasserstoff wirkt bei 350° ein. Es bildet sich aber dabei nicht nur Toluol, sondern ein oder einige niedriger als Toluol siedende Kohlenwasserstoffe, die wohl durch Wasserstoffaddition aus dem Toluol entstehen; ferner scheidet sich stets Kohle ab und ein grofser Theil des Bromtoluols bleibt auch bei sehr langem Erhitzen unzersetzt.

A. Rosenstiehl (4) hat Seine (5) Untersuchung über die beiden isomeren Nitrotoluole und die daraus dargestellten Toluidine ausführlicher mitgetheilt.

(1) Vgl. diesen Bericht: Amine, aromatische. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1871, 449 u. 713. — (3) In der S. 366 mitgetheilten Abhandlung. — (4) Ann. chim. phys. [4] 27, 433. — (5) Jahresber. f. 1869, 397.

Orthoxylol.

P. Jannasch und H. Hübner (1) haben aus flüssigem Bromtoluol (2) durch Behandlung desselben mit Methyljodid und Natrium Orthoxylol (3) erhalten. Die Methylirung wurde in einer Lösung in reinem Benzol vorgenommen. Die Umsetzung verlief bei Kühlung mit Wasser ruhig, leitete sich immer erst nach Verlauf von 12 Stunden ein und nahm durchschnittlich zwei Tage in Anspruch; Benzol destillirte dabei nie über (4). Das durch fractionirte Destillation gereinigte Reactionsproduct siedete schliefslich, ohne Natrium anzugreifen, stetig von 141 bis 143° (Quecksilberfaden ganz im Dampf), roch schwach und angenehm aromatisch und erstarrte nicht bei —22°. Bei der Oxydation desselben mit verdünnter Salpetersäure wurde neben Paratoluylsäure (Schmelzp. 176°) hauptsächlich Orthotoluylsäure (Schmelzp. 104 bis 105°) erhalten, welche Säuren durch ihre Calciumsalze getrennt wurden. Aus einem quantitativ ausgeführten Versuch berechnen Jannasch und Hübner, dafs in dem

(1) Zeitschr. Chem. 1871, 706; Chem. Centr. 1872, 715. — (2) Das zu diesen Versuchen verwandte flüssige Bromtoluol schied selbst nach stundenlangem Verweilen in sehr sorgfältig bereiteten Kältemischungen sowohl für sich als auch in alkoholischer Lösung nicht mehr die geringste Spur von Krystallen ab. Der Alkohol wurde nun im Wasserbade abdestillirt, das zurückbleibende Bromid anhaltend mit Wasser gewaschen, mit $CaCl_2$ entwässert, filtrirt, und darauf mehrere Tage über Schwefelsäure gestellt. In dem abdestillirten Weingeist erzeugte Wasser einen reichlichen Niederschlag von Bromtoluol; es werden demnach beträchtliche Mengen desselben mit den Alkoholdämpfen mit übergerissen und es ist nicht unwahrscheinlich, dafs an der Verdampfung das krystallisirte Bromtoluol seiner ungemein grofsen Neigung wegen, sich ähnlich wie Campher zu verflüchtigen, besonderen Antheil nimmt und so eine gröfsere Reinheit der flüssigen Verbindung erzielt wird. Das noch einige Tage bei gewöhnlicher Temperatur der Berührung mit Natrium überlassene, aber nicht die mindeste Einwirkung darauf zeigende flüssige Bromtoluol (vgl. Jahresber. f. 1871, 453) destillirte fast gänzlich zwischen 179 und 180°. — (3) Jahresber. f. 1869, 416. — (4) Toluol hatte sich vielleicht etwas rückgebildet, jedenfalls aber nur in höchst geringer Menge. Neben dem Xylol entsteht eine hochsiedende nicht krystallisirende Verbindung, die ein Ditolyl zu sein scheint.

Xylolgemisch vom Siedep. 141 bis 143° mindestens 75 Proc. Orthoxylol vorhanden waren. Mit rauchender Salpetersäure liefert es in der Kälte wie beim Kochen nur flüssige Verbindungen. Nach wochenlangem Stehen derselben hatten sich vereinzelte Krystalle (von den Oeltropfen) abgeschieden.

F. Wreden (1) theilt mit, daſs beim Nitriren des aus Camphersäure erhaltenen Kohlenwasserstoffs C_8H_{14} (Siedep. 119°) (2) nur *Trinitroïsoxylol* sich bilde. Zum Vergleich wurde derselbe Körper aus reinem Isoxylol dargestellt. Demnach ist die *Camphersäure* als *Tetrahydroisoxyloldicarbonsäure* zu betrachten. Trinitro-Isoxylol.

E. Fuchs (3) beschreibt Versuche zur Synthese von Styrol durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemenge von Monobrombenzol und Vinylbromid. Es gelang nicht, auf diese Weise Styrol darzustellen. Styrol, Nichtbildung.

Im Anschluſs an Seine (4) frühere Untersuchung über die Trennung der Benzolkohlenwasserstoffe durch Schwefelsäure theilt Rommier (5) mit, daſs das Mesitylen beim Auflösen in rauchender Schwefelsäure und Regeneriren durch Destillation keine Isomerisirung erleidet. Mesitylen.

Ph. Barbier (6) erhielt bei Behandlung von 1 Aeq. krystallisirtem Terpin $C_{10}H_{20}O_2, H_2O$ mit 2 Aeq. Brom neben Wasser und sehr wenig Bromwasserstoff eine dickflüssige Bromverbindung, welche beim Erhitzen unter Entwicklung von Bromwasserstoff Cymol $C_{10}H_{14}$ lieferte, das durch Kochen mit Kali am Rückfluſskühler rein erhalten wurde. Es siedete bei 176 bis 179° und besaſs bei 15° ein spec. Gew. = 0·864. Chlor wirkt auf Terpin in analoger Weise ein. Cymol aus Terpin.

Gleichzeitig mit Barbier hat A. Oppenheim (7) Cymol aus Terpentinöl und Citronenöl.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 1106 (Corresp.). — (2) Jahresber. f. 1871, 642. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 765. — (4) Jahresber. f. 1870, 584. — (5) Bull. soc. chim. [2] 18, 71. — (6) Compt. rend. 74, 194; Bull. soc. chim. [2] 17, 16. — (7) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 94 und 628.

Cymol aus Terpentinöl und Citronenöl.

Terpentinöl in Cymol übergeführt. Vermischt man gleiche Moleküle Terpin und Brom und erwärmt auf 50°, so entsteht unter Abspaltung von Wasser flüssiges *Terpendibromid* $C_{10}H_{16}Br_2$. Auch bei gewöhnlicher Temperatur tritt im Verlauf mehrerer Stunden dieselbe Reaction ein. Bei Anwendung von mehr Brom blieb die Flüssigkeit gefärbt und bei Anwendung von weniger Brom hinterblieb unzersetztes Terpin. Dieses Dibromid zersetzt sich schon beim Erhitzen unter Abspaltung von Bromwasserstoff. Oppenheim hat verschiedene Methoden, dieses Dibromid durch Abspaltung von 2 Mol. HBr in Cymol zu verwandeln, geprüft und erwies sich hierbei Anilin als das hierzu am meisten geeignete Reagens. Man erhitzt das Dibromid mit einem kleinen Ueberschufs von Anilin etwa 8 Stunden lang in zugeschmolzenen Röhren auf circa 190° und erhält bei nachherigem Destilliren der angesäuerten Flüssigkeit im Dampfstrom gegen 30 Proc. der theoretischen Ausbeute an Cymol. Das erhaltene Cymol $C_{10}H_{14}$ siedete fast vollständig zwischen 175·5 und 178·5°. Mit rauchender Schwefelsäure gab es Cymolsulfosäure, deren Baryumsalz in seiner Zusammensetzung mit dem gewöhnlichen cymolsulfos. Baryum $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ba + 3H_2O$ übereinstimmte. Oppenheim hat ferner eine Methode gefunden, Terpentinöl direct in Cymol zu verwandeln. Sowohl Terpentinöl als Citronenöl (Siedep. 173 bis 174°) verbinden sich bei genügender Abkühlung mit 2 At. Brom, das man durch capillare Heber einfliefsen läfst. Es liefern dann diese Dibromide (1) bei Behandlung mit Anilin Cymol. Bei der Oxydation der Cymole aus Terpen und Citren mit Chromsäure entsteht Terephtalsäure und

(1) Läfst man auf das Dibromid des Terpentinöls und des Citronenöls unter guter Abkühlung noch 2 Mol. Brom einwirken, so verlieren die Flüssigkeiten zunächst nur Spuren von Bromwasserstoff, bleiben röthlich gefärbt und riechen nach Brom, so dafs es fraglich ist, ob fernere Addition stattgefunden hat. Bei geringer Temperaturerhöhung entwickeln sie Bromwasserstoff.

Essigsäure, wonach beide Cymole identisch sind und als Seitenketten Methyl und Propyl (1) enthalten. Hiernach erscheint das angewandte Terpentinöl und Citronenöl als Wasserstoffverbindungen desselben Cymols, die sich nur durch die relative Lage der beiden Wasserstoffatome unterscheiden. — Bezüglich der von Oppenheim mitgetheilten Betrachtungen über die Constitution der an das Terpentinöl sich anschließsenden Verbindungen müssen wir auf die Abhandlung verweisen.

R. Biedermann und A. Oppenheim (2) haben das Verhalten des Terpendibromids $C_{10}H_{16}Br_2$ (s. oben) gegen Salpetersäure und Chromsäure untersucht. Durch rauchende Salpetersäure wird das Bromid in ruhig verlaufender Reaction nitrirt. Es entsteht eine harzartige Masse, die keine sauren Eigenschaften besitzt; es konnte daraus keine gut charakterisirte Verbindung erhalten werden. Bei Einwirkung von Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure auf das Dibromid entsteht Terephtalsäure, indem Brom entweicht und eine kleine Menge eines weifsen, campherartig riechenden bromhaltigen, bei 60° schmelzenden Körpers (sehr wahrscheinlich das Monobromhydrat des Terpentinöls $C_{10}H_{17}Br$) gebildet wird. Terpendibromid.

Longuinine und Guareschi (3), sowie H. Schiff (4) haben versucht, Cymol durch Behandlung seiner mit Aether versetzten wässerig-alkoholischen Lösung mit Natriumamalgam in *Terpentinöl* überzuführen. Durch Longuinine (5) ist diese Frage dahin entschieden worden, dafs weder auf diesem Wege, noch durch Eintragen von Natrium in die alkoholische Lösung des Cymols Terpentinöl entsteht. Cymol gegen Wasserstoff.

(1) Oppenheim weist darauf hin, dafs bei der Oxydation nur wenig Terephtalsäure erhalten wird, und dafs möglicherweise die Bildung der Essigsäure durch tiefer gehende Zersetzung veranlafst wird. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 627. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 439 (Corresp.). — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 641. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 730 (Corresp.).

Cymol gegen HJ und P.

C. Gräbe (1) beobachtete, dafs Cymol (Siedep. 175 bis 176°) bei 16 stündigem Erhitzen mit armorphem Phosphor und Jodwasserstoffsäure (2) auf 280 bis 290° Wasserstoff aufnimmt. Bei der Destillation des erhaltenen Kohlenwasserstoffs ging das Meiste zwischen 170 und 176° über. Die Analyse des Hauptproductes (3) zeigte, dafs das Cymol Wasserstoff aufgenommen hatte, doch noch zum Theil unverändert geblieben war. Gegen Schwefelsäure verhielt sich das erhaltene Product genau wie Cynen (s. u.); es wurde ohne Bräunung oder Auftreten von schwefliger Säure in eine Sulfosäure verwandelt. Die geringe Menge des gegen 160° siedenden Antheils verhielt sich gegen Schwefelsäure eben so beständig.

Monobromcymol.

Fr. Landolph (4) hat Monobromcymol durch Eintröpfeln von Brom in mit etwas Jod versetztes und gut abgekühltes Cymol dargestellt. Durch Destillation mit Wasserdämpfen und wiederholtes Fractioniren gereinigt, bildet es eine schwach cymolartig riechende wasserhelle Flüssigkeit. Es siedet bei 228 bis 229° (Thermometerkugel im Dampf); bei 233 bis 235°, wenn sich die ganze Quecksilbersäule im Dampf befindet. Spec. Gew. = 1·269 bei 17·5°. Es gelang nicht, dieses Bromcymol durch Einwirkung von Jodmethyl und Natrium in ein Dimethylpropylbenzol zu verwandeln oder durch Natrium und Kohlensäure in eine Monocarbonsäure überzuführen. Bei der Oxydation liefert es Bromtoluylsäure (vgl. Säuren, aromatische).

Cynen.

C. Gräbe (5) hat durch Destillation von Wurmsamenöl mit Schwefelphosphor Cynen $\Theta_{10}H_{16}$ (6) dargestellt. Als Nebenproduct wurde ein krystallisirbarer schwefelhaltiger Körper erhalten. Das Cynen siedet bei 174 bis

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 681. — (2) Dieser Bericht S. 356. — (3) Es enthielt 88·1 und 88·3 Proc. Θ, 11·5 und 11·3 Proc. H. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 267. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 680. — (6) Jahresber. f. 1854, 590; f. 1868, 551.

175°. Durch Chromsäuregemisch wird es langsam oxydirt, indem hauptsächlich Terephtalsäure entsteht. Vom Terpentinöl unterscheidet sich das Cynen wesentlich durch sein Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure, welche es schon in der Kälte ohne Bräunung und ohne Auftreten von schwefliger Säure in *Cynensulfosäure* $C_{10}H_{15}.SO_3H$ verwandelt. Diese ist ein dicker Syrup; ihre Salze sind in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich. Beim Schmelzen der Sulfosäure mit Kali entsteht nicht das Phenol des Cynens, sondern (durch Oxydation) flüssiges *Cymolphenol* $C_{10}H_{13}.OH$, das bei 232 bis 235° (1) siedet und demnach vielleicht identisch ist mit dem von H. Müller (2) und von Pott (3) aus Cymolsulfosäure erhaltenen Phenol.

B. Aronheim (4) hat durch Einwirkung von Natrium auf ein mit Aether verdünntes Gemenge von Benzylchlorid und Allyljodid das Phenylbutylen C_6H_5-CH_2-CH_2-$CH{=}CH_2$ dargestellt. Bringt man die berechneten Mengen Benzylchlorid und Allyljodid in Aether mit überschüssigem Natrium zusammen, so tritt die Reaction sehr bald von selbst ein und ist nach 4 bis 5 stündiger Digestion im Wasserbade beendet. Beim Destilliren der von dem festen Rückstand abgegossenen Flüssigkeit geht bei 59° Diallyl über, dann destillirt zwischen 176 und 178° das Phenylbutylen als wasserhelles, stark aromatisch aber auch den ungesättigten Kohlenwasserstoffen ähnlich riechendes Oel. Der Destillationsrückstand erwies sich als Dibenzyl. Das spec. Gew. des Phenylbutylens ist bei 15·5° = 0·9015. Dampfdichte = 132·5 (ber. 132). Es schliefst sich in seinem Verhalten gegen Brom den gewöhnlichen Olefinen an; nur findet gleichzeitig leicht Bromwasserstoffabspaltung statt. Löst man es in Chloroform und fügt dann tropfenweise Brom zu, so wird genau 1 Mol. Brom aufgenommen

Phenylbutylen.

(1) Quecksilberfaden ganz im Dampf. — (2) Jahresber. f. 1869, 474. — (3) Jahresber. f. 1869, 422. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 1068.

und die Verbindung $C_{10}H_{12}Br_2$ rein als nicht unzersetzt siedendes Oel erhalten. Durch alkoholisches Kali wird aus derselben Bromwasserstoff abgespalten, doch gelang es nicht einen bromfreien Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{10}$ zu erhalten. Bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure entsteht neben einem nach Benzaldehyd riechenden Oel ein Gemenge von Säuren, wahrscheinlich Benzoësäure und Zimmtsäure.

Diphenyl und Derivate desselben.

Nach G. Schultz (1) liefert Diphenyl Benzoësäure, wenn man die Lösung desselben in Eisessig mit Chromsäure behandelt. Bei mehrtägigem Erhitzen von Diphenyl mit Jodwasserstoffsäure (Siedep. 127°) und Phosphor auf 280° trat keine Veränderung ein. Bei Einwirkung von Brom auf eine Lösung von Diphenyl in Schwefelkohlenstoff entsteht *Monobromdiphenyl* $C_{12}H_9Br$, das in Lamellen krystallisirt, bei 89° schmilzt und bei 310° siedet. Bei der Oxydation liefert es *Parabrombenzoësäure*. Es gelang nicht, durch Behandlung dieses Bromdiphenyls mit Aethylbromid und Natrium ein *Aethyldiphenyl* darzustellen. Das nach Fittig dargestellte *Dibromdiphenyl* liefert bei der Oxydation Parabrombenzoësäure.

Caprylbenzol.

Caprylbenzol $C_6H_5 . C_8H_{18}$ hat B. Aronheim (2) durch Behandlung eines Gemisches von Benzylchlorid und Amylbromid mit Natrium dargestellt.

Diphenylmethanderivate.

W. H. Doer (3) hat einige Derivate des Diphenylmethans (Benzylbenzols) untersucht. Dasselbe war nach der von Zincke (4) angegebenen Methode dargestellt worden. *Dinitrodiphenylmethan* $C_{13}H_{10}(NO_2)_2$ wurde erhalten durch Auflösen des Kohlenwasserstoffs in kalt gehaltener rauchender Salpetersäure von 1·5 spec. Gew., Auskochen der beim Eingießen des Productes in Wasser sich ausscheidenden gelblichweißen Flocken mit Alkohol und Umkrystalli-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 682. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 1068. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 795. — (4) Jahresber. f. 1871, 435.

siren aus Benzol. Es krystallisirt in langen spröden irisirenden Nadeln, welche sich nicht in Wasser und in Alkohol, schwer in Aetherweingeist und Aether, leicht in heifsem Benzol und Eisessig lösen. Es schmilzt bei 183° und läfst sich nicht sublimiren. *Isodinitrodiphenylmethan* $C_{13}H_{10}(NO_2)_2$ entsteht bei längerer Digestion von Diphenylmethan mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1·4 auf dem Wasserbade. Es krystallisirt aus Alkohol in kleinen strohgelben, blau reflectirenden Nadeln und schmilzt bei 172°. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig. Bei der Oxydation liefern diese beiden Dinitrodiphenylmethane zwei isomere *Dinitrobenzophenone*. *Tetranitrodiphenylmethan* $C_{13}H_8(NO_2)_4$ entsteht neben etwas Dinitrodiphenylmethan vom Schmelzp. 183° bei Einwirkung eines Gemisches von concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure auf Diphenylmethan. Die Reaction ist bei gewöhnlicher Temperatur so heftig, dafs man stark kühlen mufs, um eine tiefer gehende Zersetzung zu vermeiden. Es ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, schwerlöslich in Benzol, etwas leichter löslich in Eisessig und krystallisirt aus letzterem in hellgelben, stark glänzenden harten Prismen. Es schmilzt bei 172° und läfst sich nicht sublimiren. — Brom wirkt bei gewöhnlicher Temperatur auf eine ätherische Lösung von Diphenylmethan lebhaft ein, erzeugt aber nur schmierige Producte, aus welchen sich erst nach monatelangem Stehen Krystallkrusten abscheiden. Aus der Lösung derselben in absolutem Aether lassen sich grofse farblose, anscheinend rhombische Tafeln erhalten. Da die erhaltene geringe Menge nur zu einer Brombestimmung ausreichte, so konnte nur bestimmt werden, dafs ein Tetrabromproduct vorlag, während es unentschieden bleiben mufste, ob dasselbe Substitutions- oder Additionsproduct sei. Diphenylmethanderivate.

Th. Zincke (1) theilte eine von Milne ausgeführte Benzyltoluolderivate.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 683.

Benzyltoluolderivate. Untersuchung über einige Derivate des Benzyltoluols (1) mit. Diese Versuche ergaben, daſs das Benzyltoluol vorzugsweise Diderivate liefert. Brom wirkt energisch auf Benzyltoluol ein, aber es gelang nicht, gut charakterisirte Derivate zu erhalten. Trägt man Benzyltoluol in kleinen Quantitäten in gut gekühlte Salpetersäure von 1·5 spec. Gew. ein, so bildet sich neben viel harzigen Producten *Dinitrobenzyltoluol* $Ɵ_{14}H_{12}(NƟ_2)_2$, das durch wiederholte Behandlung mit wenig Aether vom Harz befreit und durch Umkrystallisiren aus heiſsem Alkohol rein erhalten wird. Es krystallisirt aus heiſsem Alkohol in dünnen weiſsen Nadeln. Bei langsamem Abkühlen werden dünne Prismen und bei langsamem Verdunsten prismatische Krystalle mit lebhaft glänzenden Flächen erhalten. In kaltem Alkohol ist das Dinitrobenzyltoluol schwer löslich, ebenso in Aether, von Chloroform und Benzol wird es leicht gelöst. Es schmilzt bei 137° und zersetzt sich in höherer Temperatur. Oxydirende Agentien wie Chromsäure und Salpetersäure sind selbst in concentrirtem Zustande ohne Einwirkung. Bei Behandlung mit Zinn und Salzsäure geht es in das entsprechende *Diamidobenzyltoluol* $Ɵ_{14}H_{12}(NH_2)_2$ über. Es bildet aus dem salzs. Salz durch Kali abgeschieden ein weiſses krystallinisches Pulver, das in Alkohol und Aether leicht löslich ist. Die Lösungen färben sich an der Luft dunkel. Das *Zinndoppelsalz* krystallisirt in kleinen sehr leicht löslichen Nadeln. Das *salzs. Salz* $Ɵ_{14}H_{12}(NH_2)_2$, 2 HCl ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und kann nur durch Umkrystallisiren aus heiſser verdünnter Salzsäure rein erhalten werden; es krystallisirt in weiſsen Nadeln oder Blättchen. Das *schwefels. Salz* $Ɵ_{14}H_{12}(NH_2)_2$, $H_2SƟ_4$ ist ebenfalls leicht löslich und krystallisirt aus heiſsem Alkohol in langen farblosen Nadeln. — Salpetersäure von 1·4 spec. Gew. wirkt in der Kälte nicht auf Benzyltoluol ein, aber

(1) Jahresber. f. 1871, 437.

beim Erwärmen entsteht neben etwas Benzoylbenzoësäure und etwas Nitrosäure *Nitromethylbenzophenon* $C_{14}H_{11}(NO_2)O$, das in Alkohol und Aether leicht, in Wasser nicht löslich ist. Man krystallisirt es am besten aus heifsem verdünntem Alkohol um. Es bildet lange flache Nadeln oder Blättchen von schönem Seidenglanz, schmilzt bei 127° und sublimirt unzersetzt in glänzenden Blättchen. Durch Zinn und Salzsäure wird es in eine *Amidoverbindung* übergeführt, die aus der Lösung in Salzsäure durch Natronlauge als lockeres weifses Pulver gefällt wird. In Alkohol und Aether ist sie leicht löslich und bildet mit Säuren unkrystallisirbare, zu gummiartigen Massen eintrocknende Salze. — Wird zum Nitriren des Benzyltoluols ein Gemisch von höchst concentrirter Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure angewendet, so bildet sich *Tetranitrobenzyltoluol* $C_{14}H_8(NO_2)_4$, das von gleichzeitig entstandenem Harz durch Ausziehen mit kaltem Chloroform und Umkrystallisiren aus heifsem Chloroform oder Benzol befreit wird. Es krystallisirt in kleinen, gut ausgebildeten Prismen. In Alkohol und Aether ist es schwer löslich, ebenso in kaltem Chloroform und Benzol. Es schmilzt bei 160 bis 161° und verpufft bei stärkerem Erhitzen. Benzyltoluol-derivate.

Th. Zincke (1) theilte eine von G. vom Rath ausgeführte krystallographische Untersuchung des Dibenzyls und Stilbens mit. Das *Dibenzyl* krystallisirt monoklin. Axenverhältnifs : a (Klinodiag.) : b (Orthodiag.) : c (Hauptaxe) = 1·27026 : 1 : 1·91583. Es ist die Neigung der Klinodiagonale zur Hauptaxe = 101°32′50″. Comb. : ∞P . —P∞ . P∞ . 0P . (P∞). Es ist die Neigung von —P∞ : ∞P = 122°50′; P∞ : ∞P = 120°5′; —P∞ : P∞ = 113°20′; ∞P : ∞P = 102°26′. Es finden sich auch Zwillinge, in welchen das positive Hemidoma Zwillings- und Verwachsungsebene ist. — *Stilben* krystallisirt monoklin. Axenver- Dibenzyl und Stilben; Krystallform.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 622.

hältnifs : a (Klinodiag.) : b (Orthodiag.) : c (Hauptaxe) = 2·1561 : 1 : 1·8549. Neigung der Klinodiagonale zur Hauptaxe = 113°22′. Comb. : ∞P : ∞P∞ . 0P . P∞ . 3/2 P∞. Es ist die Neigung von ∞P : ∞P = 126°20′; ∞P . 0P = 100°23′; ∞P : P∞ = 101°42′; ∞P : ∞P∞ = 116°52′; 0P : P∞ = 129°46′; ∞P∞ : 3/2 P∞ = 134°7′; 3/2 P∞ : ∞P = 108°31′.

Benzyläthylbenzol. J. T. Walker (1) hat Benzyläthylbenzol C_6H_5-CH_2-C_6H_4-C_2H_5 durch Behandlung (2) eines Gemenges von Benzylchlorid und Aethylbenzol mit Zink dargestellt (3). Es ist eine farblose Flüssigkeit von schwachem aromatischem Geruch und 0·985 spec. Gew. bei 18·9°. In Alkohol, Aether, Chloroform ist es leicht löslich. Es siedet bei 294 bis 295° unter dem auf 0° reducirten Barometerstand von 754 mm (Thermometer ganz im Dampf). Bei der Oxydation mit Chromsäure entsteht mit Leichtigkeit und in grofser Menge die von Zincke (4) beschriebene *Benzoylbenzoësäure*. Daneben entsteht ein (nicht rein erhaltenes) Keton, welches man am einfachsten aus den Oxydationsproducten durch Destillation mit Wasserdampf abscheidet. Aehnlich wirkt verdünnte Salpetersäure auf Benzyläthylbenzol, aber die entstehenden Producte sind schwieriger zu reinigen, da Nitroverbindungen gebildet werden.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 686. — (2) 50 g Aethylbenzol und 60 g Benzylchlorid wurden am Rückflufskühler mit Zink bis zum Aufhören der Chlorwasserstoffentwickelung gekocht, die Flüssigkeit vom Zink abgegossen und destillirt, bis das Thermometer 250° zeigte. Das Destillat (30 g) wurde mit 50 g Aethylbenzol und 70 g Benzylchlorid in derselben Weise behandelt, das jetzt erhaltene Destillat (37 g) ebenso mit 50 g Aethylbenzol und 80 g Benzylchlorid erhitzt und dann die Operation mit dem letzten Destillat 50 g Aethylbenzol und 90 g Benzylchlorid nochmals wiederholt. Die sämmtlichen über 150° siedenden Antheile wurden fractionirt destillirt und so aus 200 g Aethylbenzol und 300 g Benzylchlorid 105 g reines Benzyläthylbenzol und 46 g unverändertes Aethylbenzol erhalten. Auch sehr hoch siedende Kohlenwasserstoffe wurden erhalten. — (3) Jahresber. f. 1871, 485. — (4) Jahresber. f. 1871, 610.

Th. Zincke (1) hat durch Behandlung von Isoxylol und von Paraxylol mit Benzylchlorid und Zink Benzyliso- und Benzylparaxylol C_6H_5-CH_2-$C_6H_3(CH_3)_2$ dargestellt. Das *Benzylisoxylol* ist eine farblose, schwach aromatisch riechende Flüssigkeit, die unter 760 mm Druck bei 295 bis 296° siedet und bei —20° nicht erstarrt. Das *Benzylparaxylol* hat ähnliche Eigenschaften und siedet bei 293·5 bis 294·5. Beim Erhitzen mit chroms. Kalium und Schwefelsäure geht das Benzylisoxylol in *Benzoylisophtalsäure* C_6H_5-CO-$C_6H_3(CO_2H)_2$ über, die in Wasser, Chloroform, Benzol schwerlöslich, in Alkohol, Aether, Eisessig löslich ist. Aus ihrer alkoholischen Lösung wird sie durch Wasser in dicken Krystallkrusten abgeschieden. Schmelzp. 278 bis 280°. Das *Baryum-* und das *Calciumsalz* sind in kaltem Wasser schwerer löslich als in heifsem. Durch Erhitzen mit Zink und Salzsäure geht sie in eine Säure von der Formel $C_{15}H_{10}O_4$ über, die Zincke vorläufig als eine *Aldehydsäure* C_6H_5-CO-$C_6H_3{<}^{COH}_{CO_2H}$ auffafst. Sie krystallisirt aus verdünntem Alkohol in langen glänzenden Nadeln, welche bei 206 bis 207° schmelzen. Das *Baryumsalz* ist in kaltem Wasser schwerer löslich als in heifsem. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure entstehen complicirte Producte.

Benzyliso- und Para-xylol.

A. Kekulé und A. Franchimont (2) haben durch Erhitzen von Benzylenchlorid $C_6H_5 . CHCl_2$ (aus Benzaldehyd) mit 2 Mol. Quecksilberdiphenyl auf 150 bis 155° und Ausziehen des Productes mit Aether Triphenylmethan $CH(C_6H_5)_3$ dargestellt. Die gleichzeitig in geringer Menge gelösten Quecksilberphenylverbindungen wurden durch Erwärmen mit Salzsäure und mit Natronlauge zerstört und der Kohlenwasserstoff schliefslich durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol oder besser aus heifsem Benzol gereinigt. Das Triphenylmethan ist unlöslich in

Triphenylmethan.

(1) Chem. Centr. 1872, 550; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 799. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 906.

Triphenylmethan. Wasser, leicht löslich in Aether, in siedendem Alkohol und heifsem Benzol. Aus der alkoholischen Lösung scheidet es sich sowohl beim Erkalten als beim Verdunsten in wohl ausgebildeten, stark glänzenden und luftbeständigen Krystallen aus. Es schmilzt bei 92·5° und scheint bei etwa 355° zu sieden. Eine heifse Lösung des Triphenylmethans in Benzol setzt beim Erkalten grofse wasserhelle Krystalle einer Verbindung von 1 Mol. Triphenylmethan mit 1 Mol. Benzol ab. Diese Verbindung schmilzt bei 76°, verliert dabei allmälig das Benzol und schmilzt schliefslich wie das aus Alkohol krystallisirte Triphenylmethan bei 92·5°. Werden die Krystalle der Luft ausgesetzt, so lassen sie unter allen Erscheinungen des Verwitterns Benzol entweichen. Die nach einigen Stunden gebildeten weifsen Verwitterungs-Pseudomorphosen lassen sich leicht zu Pulver zerreiben; sie sind reines Triphenylmethan vom Schmelzp. 92·5°. Eine entsprechende Verbindung mit Toluol konnte nicht erhalten werden. Von gewöhnlicher Schwefelsäure wird das Triphenylmethan selbst beim Erhitzen nur äufserst langsam angegriffen. Rauchende Schwefelsäure erzeugt schon in der Kälte langsam, rascher beim Erhitzen eine *Sulfosäure*, der nach der Analyse des Baryumsalzes die Formel $ЄH(Є_6H_4.SΘ_3H)_3$ zukommt. Die aus dem Bleisalz durch Schwefelwasserstoff dargestellte Säure erstarrte nach dem Eindampfen bei längerem Stehen zu einer krystallinischen Masse. Das in Wasser lösliche, aber durch Alkohol fällbare *Baryumsalz* bildet feine weifse Nadeln. Andere Salze konnten nicht krystallisirt erhalten werden.

Tetraphenyläthylenderivate. A. Behr (1) machte Mittheilung über einige Derivate des von Ihm (2) früher beschriebenen Tetraphenyläthylens. Versetzt man die Lösung dieses Kohlenwasserstoffs in Eisessig mit der halben Gewichtsmenge Chromsäure, die ebenfalls in Eisessig gelöst ist, und kocht, bis die Flüssigkeit

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 277. — (2) Jahresber. f. 1870, 560.

Tetraphenyläthylenderivate.

eine grüne Farbe angenommen hat, so erfüllt sie sich beim Abkühlen mit feinen weifsen Nadeln von *Tetraphenyläthylenoxyd* $C_2(C_6H_5)_4O$, das nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Eisessig rein und vom Schmelzp. 193 bis 194° erhalten wird. Es löst sich in Benzol und in Aether, verflüchtigt sich bei starkem Erhitzen ohne Rückstand, liefert mit concentrirter Schwefelsäure eine Sulfosäure und wird durch Behandlung mit überschüssiger Chromsäure, wie auch der Kohlenwasserstoff selbst, in Benzophenon (Schmelzp. 48°) verwandelt :



$$C_2(C_6H_5)_4O + O = 2(C_6H_5)_2CO.$$

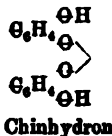
Beim Erhitzen von Tetraphenyläthylen mit concentrirter Schwefelsäure entstand eine Sulfosäure, welche nicht rein erhalten werden konnte, da ihre Salze in Wasser sehr leicht löslich sind und nicht krystallisiren. Die Analysen unvollkommen gereinigter Producte wiesen darauf hin, dafs eine *Tetraphenyläthylentetrasulfosäure* vorlag. Trägt man das rohe Baryumsalz dieser Sulfosäure in die dreifache Gewichtsmenge Kali, das eben zum Schmelzen gebracht ist, ein, so wird die Masse erst braunroth, dann nach einigen Minuten gleichmäfsig gelb und damit ist die Reaction beendigt. Die Schmelze giebt mit Wasser eine gelbe Lösung, die sich an der Luft rasch grün färbt. Salzsäure scheidet daraus unter Entwicklung von schwefliger Säure einen reichlichen, fast weifsen Niederschlag ab. Durch wiederholtes Ausziehen dieses Niederschlags mit immer concentrirterer heifser Essigsäure erhält man das gebildete *Tetraoxytetraphenyläthylen* $C_2(C_6H_4 . OH)_4$ in Form farbloser sehr dünner Blättchen, die aber bei längerem Stehen mit der Flüssigkeit und immer beim Filtriren und Trocknen eine schwach violette Farbe annehmen. In trockenem Zustande verändern sie sich nicht weiter an der Luft. Sie können bis auf 300° erhitzt werden, ohne zu schmelzen; in höherer Temperatur schmelzen sie und sind zum Theil flüchtig. In seinen Lösungen in Eisessig, Alkohol und Aether wird

das Tetraoxytetraphenyläthylen leicht oxydirt. Versetzt man die Lösung desselben in Eisessig mit einer Lösung von Eisenchlorid in Eisessig, so wird die Flüssigkeit dunkel blutroth und es scheiden sich grün metallisch glänzende Krystalle aus, deren Analyse (nach dem Trocknen im Vacuum oder bei 150°) zu der Formel $C_{26}H_{18}O_4 + \frac{1}{2}H_2O$ führte (1). Das Krystallwasser entweicht erst beim Erhitzen auf 180°. Die grünen Krystalle geben zerrieben ein rothes Pulver. Sie lösen sich nicht in Wasser, Aether, Chloroform, Benzol, wenig in Alkohol. Beim Kochen mit Eisessig tritt Veränderung ein. Alkalien lösen sie mit intensiv blaugrüner Farbe; Säuren fällen daraus je nach der Concentration hell- oder dunkelrothe Niederschläge. Durch Versetzen einer alkalischen Lösung mit Alaun erhält man eine schmutzigrothe Thonerdeverbindung. Durch Zinkstaub wird die alkalische Lösung leicht reducirt.

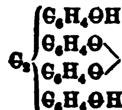
Lepidenderivate.

N. Zinin (2) theilt mit, dafs Oxylepiden $C_{28}H_{20}O_2$ (3) nach dem Erhitzen auf 340° (bis geringe Gasentwickelung eintritt) beim Erkalten zu einer Harzmasse erstarrt, die in 8 bis 10 Vol. Aether löslich ist. Die ätherische Lösung liefert beim Verdunsten drei Arten von Krystallen : Tafeln, kurze vierseitige Prismen und mikroskopische Oktaëder. Wird das Gemenge weiter aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, so erhält man zuerst Tafeln, darauf mikroskopische Oktaëder und zwar von letzteren 2 Th. auf 100 Th. ausgeschiedener Tafeln. Beide Körper sind isomer mit dem

(1) Die Analyse ergab etwas zu wenig Kohlenstoff. Behr vergleicht diese Verbindung mit dem Chinhydron :



Chinhydron



Oxydationsproduct des Tetraoxytetraphenyläthylens.

(2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 1104 (Corresp.). — (3) Jahresber. f. 1867, 417; f. 1871, 461.

früher beschriebenen nadelförmigen Oxylepiden. — Das *tafelförmige Oxylepiden* krystallisirt in Rhomben, welche bis zu 10 mm lang erhalten wurden. Es löst sich in 4·5 Th. siedendem Alkohol von 95 Proc. Diese Lösung kann eingeengt werden, bis auf 1 Th. Substanz 45 Th. noch geblieben sind, worauf die Flüssigkeit unter heftigem Aufsieden vollkommen erstarrt. Von Essigsäure wird 1 Th. zur Lösung erfordert. Bei 130° verliert der Körper nichts an Gewicht, schmilzt bei 136° und erstarrt zu amorphem Harz. Zink ist ohne Einwirkung auf die Lösung in Essigsäure. Löst man 20 g tafelförmiges Oxylepiden in einer Lösung von 5 g Kali in 40 g Alkohol, so bildet sich das Kaliumsalz einer neuen Säure $C_{28}H_{22}O_3$, welche in Wasser unlöslich, in 3·5 Th. siedendem Alkohol und leicht in Aether löslich ist. Aus siedenden Salzlösungen scheidet sie sich auf Zusatz von Säuren als weiches Harz ab. Sie krystallisirt in vierseitigen Prismen oder in halbkugeligen Aggregaten. Bei 196° schmilzt sie unter Verlust von Wasser und es hinterbleibt tafelförmiges Oxylepiden. — Das *oktaëdrische Oxylepiden* ist sehr wenig löslich in siedendem Alkohol; es löst sich in 76 Th. siedender Essigsäure. Die Krystalle schmelzen bei 232° zu einer Flüssigkeit, die bei 200° wieder krystallinisch erstarrt. Siedende alkoholische Kalilauge ist ohne Einwirkung darauf. — Bei der trockenen Destillation geben alle drei Oxylepidene einen Körper, den man durch Auswaschen des Reactionsproductes mit wenig Aether, Behandeln mit alkoholischer Kalilauge und Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhält. Er löst sich in 18 Th. siedendem und 266 Th. kaltem 95procentigem Alkohol und krystallisirt in viereckigen Tafeln, die bei 130° nicht an Gewicht verlieren und bei 150° schmelzen. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{28}H_{20}O$, wonach er mit dem Lepiden isomer ist. — Durch 12stündiges Erhitzen gleicher Gewichtstheile von tafelförmigem Oxylepiden und Phosphorsuperchlorid mit $^1/_2$ Th. Phosphoroxychlorid auf 180 bis 200° entsteht

Lepidenderivate.

Lepiden-derivate. *Monochloroxylepiden* $C_{28}H_{19}ClO_2$, das beim Behandeln des Reactionsproductes mit Wasser und 4 bis 5 Vol. Aether als weifses Pulver zurückbleibt, das nach dem Umkrystallisiren aus siedender Essigsäure (in 22·8 Th. löst sich 1 Th.) in Aussehen und Löslichkeit dem Quadrichlorbenzil ähnelt. Es schmilzt ohne Gewichtsverlust bei 185°. — Wird 1 Th. Lepiden mit 1 Th. Phosphorsuperchlorid so lange erwärmt, bis aller Ueberschufs von letzterem überdestillirt ist, so bleibt in der Retorte *Dichlorlepiden* $C_{28}H_{18}Cl_2O$ als Harz zurück, welches aus Aether und aus siedender Essigsäure (1 Th. erfordert 20 Th.) in Nadeln krystallisirt, die in 66 Th. siedendem Alkohol löslich sind und bei 169° schmelzen. — Wird 1 Th. Lepiden mit 4 bis 5 Th. Phosphorsuperchlorid auf 115 bis 120° erwärmt, bis alles gelöst ist, das heifse beim Erkalten erstarrende Product in Wasser gegossen und der Niederschlag mit Aether ausgewaschen, so erhält man kleine Nadeln von *Dichloroxylepiden* $C_{28}H_{18}Cl_2O_2$, welche in 90 Th. siedendem Aether, in 13·7 Th. siedender und in 146 Th. kalter Essigsäure löslich sind. Sie schmelzen ohne Gewichtsverlust bei 202° (1).

Reductionsproduct $C_{28}H_{26}O_2$ aus Desoxybenzoïn. A. Sagumenny (2) hat gefunden, dafs das von Limpricht und Schwanert (3) beschriebene Reductionsproduct $C_{28}H_{26}O_2$ aus Desoxybenzoïn sich vortheilhafter darstellen läfst, wenn man in eine alkoholische Kalilösung (1 Th. KHO in 7 Th. Alkohol) 2 Th. fein zertheiltes Zink oder Zinkstaub und 1 Th. Desoxybenzoïn einträgt und die stattfindende Reaction durch leichtes Erwärmen beschleunigt, bis die anfänglich dunkelbraune Lösung eine hellgelbe Farbe angenommen hat. Man erhält einen dicken Brei, welcher mit kaltem Weingeist gewaschen und aus siedendem Weingeist unter Zusatz von einigen Tropfen Essigsäure umkrystallisirt wird. Die beim Erkalten sich

(1) Vgl. Jahresber. f. 1869, 498. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 1102 (Corresp.). — (3) Jahresber. f. 1870, 582.

ausscheidenden Nadeln sind erst nach oft wiederholtem Umkrystallisiren rein. Der reine Körper $C_{28}H_{26}O_2$ schmilzt bei 213° und löst sich in 195 Th. siedendem Alkohol. Die Ausbeute beträgt 66 Proc. des angewandten Desoxybenzoïns. Da Limpricht und Schwanert für den Körper $C_{28}H_{26}O_2$ den Schmelzp. 156° angeben, so wurde er nach Ihrer Vorschrift durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Desoxybenzoïn dargestellt. Nach gehöriger Reinigung schmolz er bei 213° und erwies sich als identisch mit dem von Sagumenny erhaltenen Körper. Bei der Destillation von $C_{28}H_{26}O_2$ geht ein Theil unzersetzt über, ein anderer zerfällt in Desoxybenzoïn und Stilbenhydrat :



$$C_{28}H_{26}O_2 = C_{14}H_{14}O + C_{14}H_{12}O.$$

Benzylalkohol.

A. Laubenheimer (1) hat aus dem Gemenge von Alkoholen, welches man beim Verseifen von rohem Styracin aus Storax erhält, durch fractionirte Destillation einen Körper von den Eigenschaften des Benzylalkohols isolirt.

Benzyläther.

Fr. Sintenis (2) hat das Verhalten einiger Benzyläther gegen Chlor, Brom, Jod und Salpetersäure untersucht. Auf *Benzyläthyläther* $C_6H_5 . CH_2 . O . C_2H_5$ (3) wirkt Chlor in der Kälte unter Bildung von Benzaldehyd nach der Gleichung :

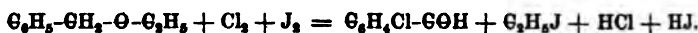


$$C_6H_5\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}C_2H_5 + Cl_2 = C_6H_5\text{-}COH + C_2H_5Cl + HCl$$

ein, während in der Siedehitze durch weitergehende Chlorirung *Benzoylchlorid* $C_6H_5 . COCl$ entsteht. Wird Benzyl-

(1) Ann. Chem. Pharm. **164**, 289. — (2) Ann. Chem. Pharm. **161**, 329; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 697. — (3) Dieser Aether wurde nach Cannizzaro (Jahresber. f. 1856, 581) durch Erhitzen von Benzylchlorid mit alkoholischem Kali dargestellt; er konnte jedoch weder durch fractionirte Destillation, noch durch Behandlung mit Natriumamalgam ganz chlorfrei erhalten werden.

Benzyläther. äthyläther bei Anwesenheit von Jod mit Chlor in der Kälte behandelt, so bildet sich Chlorwasserstoff, Aethyljodid und ein (etwas über 200° siedendes) Gemisch von *Parachlor-* und *Dichlorbenzaldehyd* (1); Aethylchlorid entstand dabei nicht:



$$C_6H_5\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}C_2H_5 + Cl_2 + J_2 = C_6H_4Cl\text{-}COH + C_2H_5J + HCl + HJ.$$

Der *Chlorbenzyläthyläther* $C_6H_4Cl\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}C_2H_5$ wird durch Erwärmen von Chlorbenzylchlorid (Siedep. 214 bis 216°) mit alkoholischem Kali erhalten und siedet bei 215 bis 218°. Bei Behandlung desselben mit Chlor in der Kälte entstand Salzsäure, Aethylchlorid und *Parachlorbenzaldehyd*, der nach Reinigung durch Ueberführung in die Verbindung mit saurem schwefligs. Natrium, Zersetzung derselben mit kohlens. Natrium und Destillation constant bei 210 bis 213° siedete, aber bei der Oxydation etwas Dichlorbenzoësäure enthaltende *Parachlorbenzoësäure* (Schmelzp. über 230°) lieferte. Der Parachlorbenzaldehyd oxydirt sich sehr rasch an der Luft. Bei Einwirkung von Chlor auf Chlorbenzyläthyläther in der Siedehitze bildet sich Aethylchlorid und eine bei 205 bis 212° siedende Flüssigkeit, welche hauptsächlich aus *Chlorbenzoylchlorid* besteht, da sie bei Zutritt von feuchter Luft rasch in Parachlorbenzoësäure übergeht. Der *Benzylmethyläther* $C_6H_5\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}CH_3$, erhalten durch Erwärmen von Benzylchlorid mit Methylalkohol und Kali, ist eine angenehm riechende, bei 167 bis 168° siedende Flüssigkeit; er konnte nicht ganz chlorfrei erhalten werden. Bei Behandlung desselben mit trockenem Chlor in der Kälte entsteht Benzaldehyd, Methylchlorid und Salzsäure. Auch durch concentrirte Salpetersäure wird der Benzylmethyl- und der Benzyläthyläther analog wie durch Chlor

(1) Die durch Oxydation dieses Aldehydgemisches erhaltene gechlorte Säure schmolz noch nicht bei 230°. Die Analysen ergaben Zahlen, welche darauf schließen lassen, daß sich ein Gemisch von Parachlor- und Dichlorbenzoësäure gebildet hatte.

gespalten, indem Benzaldehyd entsteht. — Den *Benzyl-phenyläther* C_6H_5-CH_2-O-C_6H_5, der schon früher von Lauth und Grimaux (1) (aber nur in unreinem Zustande) erhalten wurde, stellte Sintenis rein dar, indem Er Phenolkalium in alkoholischer Lösung längere Zeit mit Benzylchlorid erhitzte, nach dem Abdestilliren des Alkohols den Aether durch Einleiten von Wasserdampf von Benzylchlorid, Phenol und Benzyläthyläther befreite und den gewaschenen, mit Chlorcalcium getrockneten, nach der Rectification erstarrenden Aether aus Alkohol umkrystallisirte. Er bildet weifse, an der Luft sich nicht verändernde Krystalle, welche bei 36 bis 39° schmelzen. Er siedet unzersetzt bei 286 bis 287° (uncorr.). Seine Dämpfe haben einen angenehmen Geruch. Bei Einwirkung von Chlor oder Brom in der Kälte auf Benzylphenyläther entsteht Benzylchlorid und *Trichlorphenol* (Schmelzp. 57 bis 58°) resp. Benzylbromid und *Tribromphenol* (Schmelzp. 95°) : Benzyläther.



$$C_6H_5\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}C_6H_5 + 3\,Cl_2 = C_6H_5\text{-}CH_2Cl + C_6H_2Cl_3\text{-}OH + 2\,HCl.$$



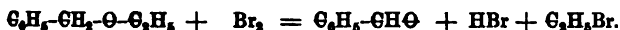
$$C_6H_5\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}C_6H_5 + 3\,Br_2 = C_6H_5\text{-}CH_2Br + C_6H_2Br_3\text{-}OH + 2\,HBr.$$

Verwendet man auf 1 Mol. Benzylphenyläther 1 Mol. Brom, so bildet sich *Monobromphenol*. Bei Einwirkung von Jod auf Benzylphenyläther entsteht in analoger Weise *Jodphenol*. — Läfst man Brom oder Chlor auf Benzylphenyläther in Gegenwart von Quecksilberoxyd einwirken, so erhält man die substituirten Aether : C_6H_5-CH_2-O-C_6H_4Br und C_6H_5-CH_2-O-C_6H_4Cl. Zur Darstellung des *Benzylmonobromphenyläthers* löst man 10 g Benzylphenyläther in heifsem Alkohol, versetzt mit überschüssigem Quecksilberoxyd und tröpfelt unter Umschütteln 9 g Brom zu. Die beim Erkalten der sich bei der Reaction erwärmenden Flüssigkeit abgeschiedene ölige Substanz wird abgehoben, durch Auswaschen mit heifsem Wasser von Quecksilberbromid und durch Lösen in Aether von Quecksilber-

(1) Jahresber. f. 1866, 596.

Benzyläther. oxyd befreit. Durch Verdunsten des Aethers und Umkrystallisiren des Rückstandes aus Alkohol erhält man die Bromverbindung in langen, nadelförmigen, wohl ausgebildeten, weifsen Krystallen, die bei 59 bis 59·5° schmelzen. Sie sind in Wasser unlöslich, leicht löslich in heifsem Alkohol und in Aether, weniger löslich in kaltem Alkohol. Natronlauge und kohlens. Natrium wirken nicht darauf ein. — Behandelt man den Benzylphenyläther in Wasser suspendirt in Anwesenheit von Quecksilberoxyd mit Brom, so scheint die Bildung des Substitutionsproductes nicht zu gelingen, da Benzylbromid auftritt, während weder dieser Körper noch gebromte Phenole bei Anwendung von Alkohol nachgewiesen werden konnten. — Läfst man Chlor auf eine mit Quecksilberoxyd versetzte alkoholische Lösung von Benzylphenyläther so lange einwirken, bis das im Ueberschufs vorhandene Quecksilberoxyd fast vollständig in Quecksilberchlorid verwandelt ist, und giefst dann die heifse alkoholische Lösung vom noch vorhandenen Quecksilberoxyd ab, so erhält man beim Erkalten neben einer öligen Substanz Krystalle des *Benzylmonochlorphenyläthers*, die man durch Abpressen und Umkrystallisiren reinigt. Sie haben die Gestalt langer Nadeln, schmelzen bei 71 bis 71·5° und verhalten sich in den übrigen Eigenschaften der Bromverbindung analog. — Es entsteht demnach bei Einwirkung der Halogene auf die Benzyläther zuerst ein substituirter Aether, der durch die entstehende Halogenwasserstoffsäure in ähnlicher Weise wie die Anisole durch Jodwasserstoffsäure zersetzt wird. Wird das Freiwerden der Halogenwasserstoffsäure durch Quecksilberoxyd gehindert, so erhält man, wie diefs für den Benzylphenyläther nachgewiesen wurde, einen substituirten Aether. Dafs in der That Salzsäure in dieser Weise zersetzend auf Benzylphenyläther einwirkt, geht daraus hervor, dafs dieser Aether beim Erhitzen m[illegible] concentrirter wässeriger Salzsäure schon bei 100° in Phen[illegible] und Benzylchlorid gespalten wird.

E. Paterno (1) erhielt bei Einwirkung von Brom auf *Aethylbenzyläther* bei gewöhnlicher Temperatur und nachheriger Destillation : *Benzaldehyd, Benzoylbromid, Benzylbromid, Aethylbromid*, Bromwasserstoff und eine geringe Menge von Wasser. Er giebt die Gleichungen :



$$C_6H_5\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}C_2H_5 + Br_2 = C_6H_5\text{-}CHO + HBr + C_2H_5Br.$$



$$C_6H_5\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}C_2H_5 + 2HBr = C_6H_5\text{-}CHBr + C_2H_5Br + H_2O.$$

Das Benzoylbromid entstehe durch Einwirkung von Brom auf Benzaldehyd. Er erhielt es in farblosen, bei 80⁰ schmelzenden Krystallen.

Anisalkohol und Methylsalicylalkohol.

S. Cannizzaro und W. Körner (2) machten Mittheilung über die Eigenschaften des Anisalkohols und des damit isomeren Methylsalicylalkohols. Der Anisalkohol wurde aus dem nach den Angaben von Rossel (3) erhaltenen Anisaldehyd dargestellt. Der durch die Ueberführung in die Natriumdisulfitverbindung und Abscheidung mit kohlens. Kalium gereinigte Aldehyd wurde mit dem dreifachen Volum Alkohol vermischt und dann mit dem vier- oder fünffachen Volum concentrirter alkoholischer Kalilauge versetzt, worauf das Ganze bei mehrstündigem Stehen erstarrte. Man versetzt mit Wasser, destillirt den Alkohol ab und läfst 3 bis 4 Stunden lang einen Wasserdampfstrom durchstreichen. Derselbe dient nur zur Reinigung, da der Anisalkohol nicht mit Wasserdämpfen flüchtig ist. Aus der erkalteten Flüssigkeit wird der Alkohol mit Aether ausgezogen und durch fractionirte Destillation gereinigt. In wasserfreiem Zustande schmilzt der Anisalkohol bei 25⁰. Er siedet unter einem Druck von 760·3 mm (reducirt auf 0⁰) bei 258·8⁰ (corr.). Spec. Gew. bei 25·85⁰ = 1·10934; bei 99·93⁰ = 1·05067. Bei wiederholtem Destilliren oxydirt er sich zu Anisaldehyd. Erhitzt man den Anisalkohol

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 288 (Corresp.). — (2) Gazz. chim. ital. 1872, 65; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 436 (Corresp.); Chem. Soc. J. [2] 10, 1095. — (3) Jahresber. f. 1869, 510.

längere Zeit mit alkoholischer Kalilauge, so geht er in ein bei 174° siedendes *methylirtes Kresol* über. — Zur Darstellung des Methylsalicylalkohols versetzt man Saligenin mit einer Lösung von Kali (1 Mol.) in Methylalkohol und digerirt darauf mit Methyljodid. Nach beendigter Einwirkung wird der Methylalkohol durch Einleiten von Wasserdampf verjagt und der Methylsalicylalkohol mit Aether ausgezogen. Er siedet unter einem Druck von 765·0 mm bei 247·5° (corr.). In einer Kältemischung aus fester Kohlensäure und Aether erstarrt er schwierig. Spec. Gew. bei 0° = 1·1389, bei 23° = 1·1200, bei 100° = 1·0532. — P. Blaserna (1) hat die Brechungsindices des Anisalkohols und Methylsalicylalkohols für verschiedene Lichtsorten bei verschiedenen Temperaturen bestimmt und dieselben für Methylsalicylalkohol etwas höher gefunden als für Anisalkohol.

Succinyldibenzoïn. Zur Darstellung von Succinyldibenzoïn (2) $(C_{14}H_{11}O_2)_2C_4H_4O_2$ erhitzt man, nach A. v. Lukanin (3), Benzoïn mit überschüssigem Succinylchlorid auf dem Wasserbade, bis sich das Benzoïn gelöst hat und kein Chlorwasserstoff sich mehr entwickelt. Man behandelt nach dem Erkalten mit kaltem Wasser, wäscht mit heifsem Wasser, dann mit etwas kaltem verdünntem Alkohol und krystallisirt aus heifsem starkem Alkohol um. Das Succinyldibenzoïn krystallisirt in kleinen glänzenden, wie es scheint rhombischen Blättchen, ist geruch- und geschmacklos und löst sich nicht in Wasser. 1 Th. löst sich in 14·5 Th. siedendem Alkohol von 86 Proc. und bei 22° in 850 Th. Alkohol. Von Aether erfordert es bei 22° 170 Th. zur Lösung. Auch in Schwefelkohlenstoff und Essigsäure ist es löslich. Es schmilzt bei 129° und erstarrt beim Erkalten zu einer durchsichtigen harzartigen Masse. Mit alkoholischer Kalilauge liefert es Bernstein

(1) Gazz. chim. ital. 1872, 69; Chem. Soc. J. [2] **10**, 109; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 436 (Corresp.). — (2) Jahresber. f. 1865, 474; f. 1870, 579. — (3) N. Petersb. Acad. Bull. **18**, 72.

säure und Benzilsäure. Succinylchlorid wirkt erst oberhalb 140° auf das Succinyldibenzoïn ein.

Phenole, Bildung.

L. Dusart und Ch. Bardy (1) geben an, Monochlorbenzol liefere beim Erhitzen mit wässeriger Kalilauge auf 300° *Phenol*, Monchlortoluol und Monobromnaphtalin gehe unter diesen Umständen in *Kresol* und *Naphtol* über.

Verbindungen der Phenole mit Aldehyden.

A. Baeyer (2) hat gefunden, daſs die Aldehyde sich mit den Phenolen zu Körpern vereinigen, die in die Gruppe der Phenolfarbstoffe (3) gehören. Bei der Darstellung der Formaldehydabkömmlinge verwandte Baeyer statt des reinen Formaldehyds die Verbindung desselben mit Essigsäure. Zur Darstellung der letzteren digerirte Er nach Butlerow's (4) Vorschrift Methylenjodid (5) mit Eisessig und der nöthigen Menge essigs. Silbers bei 100° und fractionirte die abdestillirte Flüssigkeit nach Zusatz von etwas essigs. Silber. Der von 130 bis 170° übergehende, aus Essigsäure und essigs. Methylen bestehende Theil wurde zu den folgenden Versuchen entweder direct benutzt oder erst mit dem gleichen Gewicht Wasser im zugeschmolzenen Rohr 6 bis 12 Stunden lang auf 100° erhitzt. Die letztere Flüssigkeit, welche den Formaldehyd in freiem Zustande oder vielleicht als $CH_2\langle{}^{\Theta H}_{\Theta C_2H_3\Theta}$ enthielt, ist im Folgenden als „wässeriges essigs. Methylen" bezeichnet.

Phenolverbindungen: Mit wässerigem *essigs. Methylen* giebt Phenol auf Zusatz von concentrirter Salzsäure eine farblose harzartige Verbindung, welche nicht näher untersucht wurde. — Setzt man *Acetaldehyd* zu einem Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und Phenol, so verdickt sich die Masse und giebt auf Zusatz von Wasser eine weiſse kittartige Substanz, die in Kali mit schön violetter Farbe löslich ist. — *Furfurol* verhält sich gegen Phenol ähnlich wie gegen Re-

(1) Compt. rend. 74, 1051. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 25, 280 u. 1094. — (3) Jahresber. f. 1871, 438. — (4) Jahresber. f. 1858, 420. — (5) Dieser Bericht S. 297.

Verbindungen der Phenole mit Aldehyden.

sorcin und Pyrogallol. — Bei allmählichem Zusatz von concentrirter Schwefelsäure zu einem Gemisch von Phenol und *Benzaldehyd* erhält man eine dicke Masse, aus der sich ein röthliches Harz isoliren läfst, das sich in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe unter Bildung einer in Wasser löslichen Substanz auflöst. Dieser Körper giebt mit Alkalien eine prachtvoll violette Färbung. Es erscheint am wahrscheinlichsten, dafs bei der Einwirkung von Benzaldehyd auf Phenol zunächst die Verbindung C_6H_5-$CH(OH)$-$C_6H_4(OH)$ gebildet wird und dafs in einer zweiten Periode der Reaction 2 Moleküle dieser Verbindung unter Wasserabspaltung sich vereinigen. Diese Anhydridbildung kann in verschiedener Weise stattfinden, wie aus der Isomerie der unten beschriebenen Pyrogallolbenzaldehydverbindungen hervorgeht.

Resorcinverbindungen : Eine Mischung von Resorcin mit *Furfurol* giebt beim Benetzen mit einer Spur Salzsäure eine indigblaue Substanz, die sich mit grüner Farbe in Wasser löst und durch Salzsäure in blauen Flocken gefällt wird. — *Benzaldehyd* verhält sich gegen Resorcin ähnlich wie gegen Pyrogallol.

Pyrogallolverbindungen : Löst man Pyrogallol in nicht überschüssigem wässerigem *essigs. Methylen*, so erstarrt die Flüssigkeit auf Zusatz von rauchender Salzsäure sehr bald, indem sich ein farbloser amorpher, in Wasser löslicher, in Salzsäure unlöslicher Körper ausscheidet, welcher Leim fällt. Ist Formaldehyd im Ueberschufs vorhanden, so färbt sich der zuerst weifse Niederschlag sofort roth, unter Bildung eines wenig beständigen Farbstoffes. Der amorphe farblose Körper giebt beim Kochen mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure farblose kleine Nadeln, die in Wasser unlöslich zu sein scheinen. Kocht man zu lange, so färbt sich die Flüssigkeit und die krystallinische Verbindung dunkel. Eine einmalige Analyse derselben ergab 58·18 Proc. Kohlenstoff und 4·56 Proc. Wasserstoff. — In Salzsäure gelöstes *Acetaldehyd*ammoniak giebt auf Zusatz

von Pyrogallol und concentrirter Salzsäure eine weifse Fällung, die aus einer schmierigen, in heifsem Wasser leicht löslichen Substanz besteht. Beim Erwärmen von Aldehyd, Salzsäure und Pyrogallol bildet sich ein rother Körper. — *Chloral* verhält sich ähnlich wie Acetaldehyd. — Mischt man *Furfurol* mit Pyrogallol und befeuchtet mit einer Spur Salzsäure, so erhält man eine indigblaue Substanz, die sich mit grüner Farbe in Wasser löst und durch Salzsäure in blauen Flocken gefällt wird. — *Benzaldehyd* giebt beim Erhitzen mit Pyrogallol als Hauptproduct eine farblose, harzige, aus der ätherischen Lösung krystallisirende Verbindung $\Theta_{26}H_{22}\Theta_7$. Daneben bildet sich ein rothes Oxydationsproduct, welches Kattun ähnlich wie Gallein, aber blauer färbt und durch Reductionsmittel in die farblose Substanz übergeführt werden kann. Beim Erhitzen auf 200° verliert dieser Körper Wasserstoff und giebt eine rothe, mit dunkelrother Farbe in Alkohol lösliche Substanz von der Zusammensetzung $\Theta_{26}H_{16}\Theta_7$. Den farblosen Körper erhält man sofort rein, wenn man eine Lösung von Pyrogallol in Salzsäure mit einem gut durchgeschüttelten Gemisch von Benzaldehyd mit sehr viel Salzsäure in der Kälte zusammenbringt. Die klare Lösung trübt sich nach einigen Augenblicken und setzt die Substanz in vollständig farblosem Zustande ab. Erwärmt man die Masse mit der Salzsäure, so färbt sich ein Theil roth, ein anderer wird in eine krystallinische Verbindung verwandelt. Letztere erhält man gleich vollständig rein, wenn man zu einer kochenden Lösung von Pyrogallol und Benzaldehyd in viel absolutem Alkohol, ganz concentrirte Salzsäure in kleinen Portionen zugiefst, bis der nach einiger Zeit entstehende krystallinische Niederschlag sich nicht mehr verändert. Dann kühlt man rasch ab, läfst einen Tag stehen und wäscht den Niederschlag mit Alkohol aus. Der so erhaltene Körper ist vollständig farblos, in Alkohol so gut wie unlöslich, etwas löslich in Aceton, krystallisirt in schief abgeschnittenen Prismen und besitzt dieselbe Zusam-

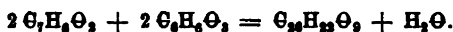
Verbindungen der Phenole mit Aldehyden.

mensetzung wie die in der Kälte entstehende harzartige Verbindung, nämlich $C_{26}H_{22}O_{7}$, entsprechend der Gleichung:



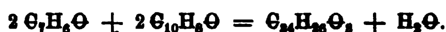
$$2\,C_{7}H_{6}O + 2\,C_{6}H_{6}O_{2} = C_{26}H_{22}O_{7} + H_{2}O.$$

Wendet man bei dem zuletzt beschriebenen Versuch *Salicylaldehyd* statt Benzaldehyd an, so verläuft Alles in ähnlicher Weise. Man mufs dabei wenig Alkohol nehmen, weil die entstehende Verbindung darin ziemlich leicht löslich ist. Sie ist farblos, krystallisirt in kleinen sechsseitigen Tafeln und besitzt die Zusammensetzung $C_{26}H_{22}O_{9}$, entsprechend der Gleichung :



$$2\,C_{7}H_{6}O_{2} + 2\,C_{6}H_{6}O_{3} = C_{26}H_{22}O_{9} + H_{2}O.$$

Eine *Verbindung von Naphtol mit Benzaldehyd* $C_{34}H_{26}O_{2}$ erhält man beim Vermischen beider Substanzen mit einer Säure :



$$2\,C_{7}H_{6}O + 2\,C_{10}H_{8}O = C_{34}H_{26}O_{2} + H_{2}O.$$

Phenol. Th. Husemann (1) schliefst aus Seinen Versuchen (im Widerspruch mit Hamberg) (2), dafs reines Phenol giftig ist.

Monochlorphenol. F. Beilstein und A. Kuhlberg (3) haben versucht, das bei 41° schmelzende Chlorphenol (aus festem Chlornitrobenzol) in Oxybenzoësäure überzuführen, konnten jedoch durch Einwirkung von Natrium und Kohlensäure auf den Aether des Chlorphenols keine Säure erhalten.

Monochlorphenol und dessen Nitroderivate. A. Faust und H. Müller (4) haben die zweite Modification des Monochlorphenols, welche früher von Schmitt und Cook (5) durch Destillation des Platindoppelsalzes des salzs. Diazophenols aus flüchtigem Nitrophenol in kleiner Menge erhalten wurde, unter den Producten der Einwirkung von Chlor auf Phenol aufgefunden. Seiner Bildung aus flüchtigem Nitrophenol nach enthält es das Chlor wahrscheinlich an der Metastelle. Zur Dar-

(1) N. Jahrb. Pharm. 37, 325. — (2) Jahresber. f. 1871, 468. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 478 (Corresp.). — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 777. — (5) Jahresber. f. 1868, 742.

stellung desselben leitet man in 500 g geschmolzenes Phenol ohne Abkühlung so lange trockenes Chlor ein, bis das Gewicht der Flüssigkeit um 200 g zugenommen hat, und unterwirft den zwischen 175 und 200° siedenden Theil des Reactionsproductes der fractionirten Destillation. Dieses Monochlorphenol ist eine farblose ölige Flüssigkeit, die selbst bei — 15° nicht fest wird und bei 175·5 bis 177° siedet. Es besitzt den eigenthümlichen unangenehmen und anhaftenden Geruch der anderen gechlorten Phenole. Trägt man es allmählich in eine Mischung gleicher Theile von Salpetersäure vom spec. Gew. 1·36 und Wasser ein und verwandelt nach 24stündigem Stehen in der Kälte in die Baryumsalze, so lassen sich durch Umkrystallisiren die Baryumverbindungen zweier Chlornitrophenole gewinnen, von denen das eine identisch ist mit dem Orthonitrochlorphenol und in dieser Abhandlung von Faust und Müller als Chlororthonitrophenol beschrieben wird. Das andere *Chlornitrophenol* $C_6H_3Cl(NO_2)OH$ scheidet sich aus seiner heifsen wässerigen Lösung theils als Oel, theils in gelben weichen feinen Nadeln ab. Es hat einen starken safranartigen Geruch, ist sehr flüchtig mit Wasserdämpfen und schmilzt bei 70°. Es ist wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Chloroform und krystallisirt daraus in schlecht ausgebildeten gelben glatten Nadeln. Die *Kaliumverbindung* $C_6H_3Cl(NO_2)OK$ krystallisirt in rothen glänzenden langen glatten Nadeln und ist leicht löslich in Wasser. Die *Calciumverbindung* $\{C_6H_3Cl(NO_2)O\}_2Ca + H_2O$ bildet rothbraune kurze Prismen, die oft warzig gruppirt sind; sie ist ziemlich löslich in Wasser. Die *Baryumverbindung* $\{C_6H_3Cl(NO_2)O\}_2Ba + H_2O$ bildet kupferbraune kurze, meist zu kleinen Warzen vereinigte Blätter. Sie ist schwer löslich in kaltem Wasser und auch in heifsem Wasser nicht viel löslicher. Die *Silberverbindung* $C_6H_3Cl(NO_2)OAg$ bildet carmoisinrothe glänzende Blättchen, die in Wasser schwer löslich sind. — Das *Chlororthonitrophenol* $C_6H_3Cl(NO_2)OH$ scheidet sich aus der heifsen wässerigen Lösung theils als

Monochlorphenol und dessen Nitroderivate.

Monochlorphenol und dessen Nitroderivate.

allmählich erstarrendes Oel, theils in milchweifsen glänzenden Nadeln ab. Es ist etwas flüchtig mit Wasserdämpfen. Schmelzp. 111°. Es ist identisch mit dem von Faust (1) aus Chlordinitrophenol und von Armstrong (2) aus Orthonitrophenol erhaltenen Chlornitrophenol. Die *Baryumverbindung* $\{C_6H_3Cl(NO)_2O\}_2Ba + 7 H_2O$ krystallisirt aus heifsem Wasser in dunkelgelben glänzenden langen Nadeln und ist leicht löslich in heifsem Wasser. Die *Calciumverbindung* $\{C_6H_3Cl(NO_2)O\}Ca + 4 H_2O$ krystallisirt aus Wasser in gelben langen, fächerig gruppirten Nadeln. Sie ist in Wasser mäfsig löslich. — Durch Eintragen des Chlornitrophenols vom Schmelzp. 70° in Salpetersäure vom spec. Gew. 1·36 entsteht nur *ein Chlordinitrophenol*, das bei 111° schmilzt und aus Chloroform in irregulären sechsseitigen Tafeln krystallisirt. Dasselbe wurde schon früher von Faust (3), von Faust und Saame (4) und von Armstrong (5) dargestellt. Die *Baryumverbindung* krystallisirt aus heifsem Wasser in kurzen gelben Prismen, welche 10 Mol. Krystallwasser zu enthalten scheinen. Mitunter erhält man dieses Baryumsalz auch in dicken gelben Prismen mit 14·5 Proc. Krystallwasser. Versetzt man eine Lösung dieses Chlordinitrophenols in Ammoniak mit einer Lösung von Chlorbaryum, so fällt ein schwer lösliches, in kurzen blafsgelben Nadeln krystallisirendes *Ammoniakdoppelsalz* aus, welches nach der Formel $\{C_6H_2Cl(NO_2)_2O\}_2Ba + 2 C_6H_2Cl(NO_2)_2ONH_4 + 12 H_2O$ zusammengesetzt zu sein scheint.

Pentachlorphenol.

V. Merz und W. Weith (6) machten Mittheilung über das Pentachlorphenol $C_6Cl_5 . OH$. Zur Darstellung desselben wurde eine zuerst im Wasserbade, dann im Salzbade erhitzte (7) Mischung von 1 Th. Antimonchlorür mit

(1) Jahresber. f. 1871, 470. — (2) Dieser Ber. S. 398. — (3) Jahresber. f. 1871, 469. — (4) Jahresber. f. 1869, 431. — (5) Jahresber. f. 1869, 471 und dieser Bericht S. 397. — (6) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 458. — (7) Zu starkes Erhitzen ist zu vermeiden, da sonst secundäre indifferente Verbindungen entstehen.

3 Th. Phenol mit Chlor bis zur Sättigung behandelt, das dunkelbraune Reactionsproduct mit Sodalösung ausgekocht und die colirte noch heifse Flüssigkeit mit Salzsäure versetzt. Das hierbei gefällte dunkel gefärbte Perchlorphenol reinigt man nach dem Auswaschen am besten durch Destillation mit Wasserdampf von 180 bis 200°. Derart aus der dunklen Rohmasse erhaltenes Perchlorphenol ist rein weifs und selbst in geschmolzenem Zustande kaum gelblich gefärbt. Aus der heifsen Lösung in Ligroïn krystallisirt es beim Erkalten in feinen zolllangen und völlig farblosen Nadeln von lebhaftem Glanz. Es riecht bei gewöhnlicher Temperatur nicht, beim Erhitzen dagegen sehr stechend und bewirkt Hustenreiz. Von Weingeist und Aether wird es sehr leicht, von Benzol weniger leicht, von kaltem Ligroïn nur wenig gelöst. Die Lösungen reagiren sauer. Schmelzp. 186 bis 187°. Durch vorsichtiges Sublimiren erhält man das Perchlorphenol in langen weifsen Nadeln. Es siedet bei hoher Temperatur, fängt jedoch nach einiger Zeit unter Salzsäureentwicklung an zu zerfallen (s. u.). Soda- und Potaschelösung nimmt es, wenn auch nur langsam, schon in der Kälte auf; es wird aus diesen Lösungen, wenn sie stark verdünnt sind, durch Kohlensäure wieder grofsentheils abgeschieden. Die *Kaliumverbindung* $C_6Cl_5 . \Theta K$ krystallisirt aus Aetherweingeist in langen weifsen Nadeln, aus concentrirter Kalilauge in lebhaft diamantglänzenden büschelig gruppirten Prismen. Sie löst sich leicht in absolutem Alkohol und sogar in Aether. Die *Natriumverbindung* $C_6Cl_5 . \Theta Na$ besitzt analoge Eigenschaften. Die *Ammoniumverbindung* krystallisirt aus heifsem Ammoniak in sehr dünnen biegsamen Nadeln, welche sich kaum in Wasser, dagegen leicht in Weingeist lösen. — Bei Behandlung einer Lösung von Perchlorphenol mit Natriumamalgam verlor dasselbe nur langsam Chlor und wurde schliefslich eine bei 220 bis 230° siedende Verbindung erhalten, welche wohl *Monochlorphenol* war. In heifser concentrirter Schwefelsäure löst sich das Perchlorphenol auf,

Pentachlorphenol.

Pentachlorphenol.

wird jedoch beim stärkeren Erhitzen unter Bräunung und Entwicklung von Kohlensäureanhydrid, Schwefligsäureanhydrid und Chlorwasserstoff zerstört. Eine Sulfosäure konnte nicht nachgewiesen werden. Trägt man in rauchende, durch Eiswasser kühl gehaltene Salpetersäure fein gepulvertes Perchlorphenol in kleinen Quantitäten ein und giefst nach einigen Stunden in viel Wasser, so erhält man einen gelben Niederschlag von *Perchlorchinon* (Chloranil) $\Theta_6Cl_4\Theta_2$, das man durch Waschen mit Wasser und kaltem Weingeist und Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol oder besser Amylalkohol rein erhält. Bei Einwirkung von concentrirter heifser Salpetersäure auf Perchlorphenol entsteht aufser Perchlorchinon eine beträchtliche Menge von *Chlorpikrin.* Mit Phosphorsuperchlorid liefert das Perchlorphenol *Perchlorbenzol* Θ_6Cl_6 (Schmelzp. 222 bis 223°). Erhitzt man die Kaliumverbindung des Perchlorphenols in einer Verbrennungsröhre, so erfolgt bei hoher Temperatur eine geringe Verkohlung und, indem etwas freies Chlor auftritt, destillirt ein in der Kälte erstarrendes Oel über; daneben entsteht ein theils wolliges, theils aus langen weifsen Nadeln gebildetes Sublimat. Behandelt man das zerriebene Destillationsproduct mit Weingeist zur Entfernung geringer Mengen darin löslicher Producte und krystallisirt aus heifsem Nitrobenzol und dann aus Terpentinöl um, so erhält man eine in weifsen, breiten, der Benzoësäure ähnlichen Nadeln krystallisirende Verbindung, deren Zusammensetzung der Formel $\Theta_6Cl_4\Theta$ entspricht. Merz und Weith nennen sie *Perchlorphenylenoxyd* (1). Es schmilzt gegen 320°, sublimirt in langen Nadeln und destillirt erst weit über dem Siedepunkt des Quecksilbers unverändert. Von Weingeist, Aether, Chloro-

(1) Merz und Weith sind der Ansicht, dafs die Molekularform desselben ein Multiplum der Formel $\Theta_6Cl_4\Theta$ sei, da dieser Körper einen so aufserordentlich hohen Siedepunkt besitzt. Vielleicht kommt ihm die Formel $\Theta\langle{}^{\Theta_6Cl_4}_{\Theta_6Cl_4}\rangle\Theta$ zu.

form und von Schwefelkohlenstoff wird es kaum gelöst, sehr leicht von kochendem Nitrobenzol, nur mäſsig von heiſsem Terpentinöl. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es geruchlos, riecht aber beim Erhitzen durchdringend und stechend. Von Natriumamalgam und Wasser wird es nicht angegriffen, auch nicht von Phosphorsuperchlorid bei 240 bis 250°. Kochende Salpetersäure zerstört es äuſserst langsam unter Entwicklung von Chlor und Kohlensäure und selbst oberhalb 300° wird es nicht leicht von Salpetersäure vollständig verbrannt. Wie die Kaliumverbindung zersetzt sich beim anhaltenden Kochen das Perchlorphenol selbst, indem Salzsäure entweicht und Perchlorphenylenoxyd gebildet wird. Zur Gewinnung desselben läſst man nach dem Aufhören der Salzsäureentwicklung erkalten, mischt die zerriebene Masse mit Sand, destillirt aus einem Verbrennungsrohr und reinigt das Destillat wie oben angegeben. Die Ausbeute ist gut. — Unter 200° wirkt Aetzkali nur sehr langsam auf das Perchlorphenol ein; bei 230 bis 240° entstehen humusartige, chlorfreie, in Wasser und in Kalilauge nicht lösliche Substanzen und reichliche Mengen von *Oxalsäure*. Pentachlorphenol.

H. E. Armstrong (1) theilte eine weitere Untersuchung über die Chlornitrophenole (2) mit. Er bestätigt die im vorigen Jahresber. S. 469 u. f. angeführten Angaben von Faust. Das *bei 110 bis 111° schmelzende Chlordinitrophenol* $C_6H_2Cl(NO_2)_2 . OH$ erhielt Armstrong durch Einleiten von Chlor in ein auf 120° erhitztes Gemenge von 35 g Dinitrophenol und 15 g Antimonpentachlorid (3), Ausziehen des Productes mit Ammoniak und Zersetzung der umkrystallisirten Ammoniakverbindung mit verdünnter Säure. Dasselbe Chlordinitrophenol entsteht leicht bei Behandlung des Orthonitrochlorphenols (s. u.) mit Chlornitrophenole.

(1) Chem. Soc. J. [2] 10, 12; Zeitschr. Chem. 1871, 590. — (2) Jahresber. f. 1871, 471. — (3) Jod wirkt weniger gut.

Chlornitrophenole. Salpetersäure vom spec. Gew. 1·36. Durch Behandlung der warmen ammoniakalischen Lösung des bei 110 bis 111° schmelzenden Chlordinitrophenols mit Schwefelwasserstoff und Zersetzen des beim Erkalten in tiefrothen Krystallen sich abscheidenden umkrystallisirten Ammoniaksalzes mit Essigsäure erhält man das *Chlornitroamidophenol*, welches nach dem Umkrystallisiren aus heifsem Wasser unter Zuhülfenahme von Thierkohle lange messinggelbe Nadeln von der Zusammensetzung $2\{C_6H_2Cl(NO_2)(NH_2) . OH\} + H_2O$ bildet. Es verliert das Wasser bei 100° und schmilzt bei ca. 140°. Das salzs. und schwefels. Salz desselben wurde schon von Faust (1) beschrieben. — Beim Einleiten von Chlor in unter Wasser geschmolzenes Orthonitrophenol entsteht ein *Chlororthonitrophenol* $C_6H_3Cl(NO_2)OH$, das nach Armstrong mit dem von Faust (1) aus Dinitrochlorphenol vom Schmelzp. 111° dargestellten Chlornitrophenol identisch ist. Das Rohproduct reinigt man am besten durch Ueberführen in die Ammoniumverbindung und Umkrystallisiren derselben. Das mit verdünnter Säure daraus abgeschiedene Chlornitrophenol krystallisirt in seideartigen, weifsen, gewöhnlich zu Büscheln vereinigten Nadeln. Es ist in heifsem Wasser leicht löslich. Es wird beim Erhitzen mit Wasser flüssig und schmilzt in trockenem Zustande bei 109 bis 110°. Die Salze sind sehr löslich. Das *Kaliumsalz* $C_6H_3Cl(NO_2) . OK + H_2O$ bildet Büschel braungelber Nadeln. Das *Baryumsalz* $[C_6H_3Cl(NO_2)O]_2Ba + 7 H_2O$ krystallisirt in dunkelgelben Nadeln. Das *Calciumsalz* $[C_6H_3Cl(NO_2)O]_2Ca + 4 H_2O$ bildet canariengelbe, seidenartige, an trockener Luft verwitternde Nadeln. Das *Magnesiumsalz* $[C_6H_3Cl(NO_2)O]_2Mg + x H_2O$ krystallisirt in hellgelben Nadeln. — Diazonitrophenol aus Dinitrophenol liefert mit Salzsäure leicht ein Chlornitrophenol, das von allen bekannten Chlornitrophenolen verschieden zu sein scheint.

(1) Jahresber. f. 1871, 470.

Chlornitrophenole.

Es gelang nicht, durch Einwirkung von Salzsäure auf Pikraminsäure ein Dinitrochlorphenol und durch Einwirkung von Ammoniak auf Dinitrochlorphenol ein Amidodinitrophenol zu erhalten. — Läfst man auf das trockene Kaliumsalz der Sulfosäure, welche man bei Behandlung von Dichlorphenol mit rauchender Schwefelsäure erhält, Salpetersäure von 1·36 spec. Gew. ohne Abkühlung im Ueberschusse einwirken, so entsteht ein Nitroproduct, aus dessen orangegelbem Kaliumsalz verdünnte Säuren ein *bei 103⁰ schmelzendes Dinitrochlorphenol* in reinem Zustande abscheiden. Dieses scheint das einzige Product der Reaction zu sein. Es scheint mit dem von Stenhouse (1) durch Einwirkung von Chlorjod auf Pikrinsäure erhaltenen Dinitrochlorphenol identisch zu sein.

Dinitrophenole.

H. E. Armstrong (2) weist darauf hin, dafs Er das von Schneider (3) beschriebene Dinitrophenol vom Schmelzp. 64⁰ (s. u.) schon früher (4) beobachtet habe.

H. Hübner und Werner Schneider (5) machten Mittheilung über die beiden isomeren Dinitrophenole. Das bekannte, bei 113 bis 114⁰ schmelzende Dinitrophenol (6) nennen Sie α-Dinitrophenol, das bei 63 bis 64⁰ schmelzende, von Schneider (7) beschriebene β-Dinitrophenol. Das α-Dinitrophenol wurde nach den Angaben Körner's (8) durch Nitrirung des mit Wasserdämpfen *nicht* flüchtigen Nitrophenols dargestellt. Es entsteht auch neben β-Dinitrophenol bei der Nitrirung des flüchtigen Nitrophenols (9);

(1) Jahresber. f. 1867, 622. — (2) Zeitschr. Chem. 1871, 522. — (3) Jahresber. f. 1871, 475. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 531. Die dort gegebene Beschreibung bezieht sich auf die noch unreine Verbindung. — (5) Ann. Chem. Pharm. 167, 89; Zeitschr. Chem. 1871, 523. — (6) Laurent : Ann. Chem. Pharm. 43, 213; Cahours : Jahresber. f. 1847 u. 1848, 586; Griefs : Jahresber. f. 1859, 468; Körner : Kekulé, Lehrb. 3, 42 und Jahresber. f. 1867, 615; Kolbe : Jahresber. f. 1868, 743. — (7) Jahresber. f. 1871, 475. — (8) Kekulé, Lehrb. 3, 42. — (9) Man übergiefst flüchtiges Nitrophenol in Mengen von 20 bis 25 g mit dem gleichen Gewicht Salpetersäure von 1·37 spec. Gew.,

Dinitrophenole.

beide können durch Umkrystallisiren ihrer Baryumverbindungen von einander getrennt werden. Das *α-Dinitrophenol* schmilzt bei 113 bis 114° und krystallisirt aus Wasser in dünnen, farnkrautähnlichen, gelblichweiſsen Blättchen. Es löst sich wenig in kaltem, mehr in kochendem Wasser und Alkohol und ist leicht löslich in Benzol, Chloroform und Aether, jedoch bedeutend weniger als das β-Dinitrophenol. Es schmilzt nicht unter Wasser. Mit Wasserdämpfen ist es flüchtiger als das β-Dinitrophenol. Die Metallverbindungen des α-Dinitrophenols besitzen die Eigenthümlichkeit, daſs sie mit Wasser in mehreren Verhältnissen krystallisiren. *α-Kaliumverbindungen* : a) Das Salz $C_6H_3(NO_2)_2OK + H_2O$ bildet dunkelgelbe stark glänzende Prismen. b) Die Verbindung $C_6H_3(NO_2)_2OK + \frac{1}{2}H_2O$ krystallisirt beim Erkalten einer heiſs gesättigten Lösung in hellgelben sechsseitigen prismatischen Nadeln aus. Beim Stehen mit der Mutterlauge geht sie in das erstere Salz über. Es löst sich bei 7° in 59·2 Th. Wasser. Die *α-Natriumverbindung* $C_6H_3(NO_2)_2ONa + H_2O$ bildet hellgelbe seideglänzende Nädelchen, welche in Wasser etwa eben so löslich sind wie die Natriumverbindung des β-Dinitrophenols. *α-Baryumverbindungen* : a) Das Salz $\{C_6H_3(NO_2)_2O\}_2Ba + 7H_2O$ krystallisirt bei langsamem Abkühlen einer sehr schwach gesättigten Lösung in prismatischen goldgelben,

erwärmt bis zum Eintreten der Reaction, welche äuſserst stürmisch verläuft, wäscht das sich abscheidende, in der Kälte breiig erstarrende Rohproduct mit möglichst kaltem Wasser, entfernt durch Destillation mit Wasser das nicht veränderte Nitrophenol, verwandelt in die Baryumverbindungen und trennt das α- und β-Dinitrophenolbaryum durch Umkrystallisiren. Das β-Dinitrophenolbaryum löst sich sehr wenig in Wasser von 30 bis 40°, während das α-Dinitrophenolbaryum sich darin leicht löst. Das rohe β-Dinitrophenolbaryum krystallisirt man so lange um, bis es feine Nadeln bildet. Einfacher trennt man die Baryumverbindungen durch kochenden 90 procentigen Alkohol. Das β-Dinitrophenolbaryum ist nur spurenweise, das α-Dinitrophenolbaryum dagegen ziemlich leicht in demselben löslich. Die Trennung ist eine fast quantitative.

stark glänzenden Nadeln, welche oft die Länge von 5 bis 6 cm erreichen. Es löst sich bei 7° in 320 Th. Wasser und verändert sich beim Liegen in der Mutterlauge nicht. b) Das Salz $[C_6H_3(NO_2)_2O]_2Ba + 6 H_2O$ erhält man bei langsamem Erkalten einer warmen mäfsig gesättigten Lösung in hochgelben Nadeln. Es ist schwer rein zu erhalten, da es sich oft sehr plötzlich unter Wasseraustritt in das folgende Salz verwandelt. c) Das Salz $[C_6H_3(NO_2)_2O]_2Ba + 5 H_2O$ scheidet sich in orangerothen Prismen von prachtvollem Farbenglanz aus. Sämmtliche drei Salze sind leicht löslich in Wasser von 30 bis 40°, sowie in kochendem Alkohol. *α-Magnesiumverbindungen* : a) Das Salz $[C_6H_3(NO_2)_2O]_2Mg + 12 H_2O$ bildet hellgelbe derbe verwitternde Prismen, welche leicht durch langsames Verdunsten einer kalt gesättigten Lösung erhalten werden. b) Das Salz $[C_6H_3(NO_2)_2O]_2Mg + 9 H_2O$ krystallisirt beim Erkalten einer warmen, stark gesättigten Lösung in hellgelben prismatischen Nadeln aus. c) Ein drittes α-Dinitrophenolmagnesium wurde einmal mit dem vorigen Salz gemengt erhalten. Es bildet, so lange es sich noch in der Flüssigkeit befindet, hellgelbe durchsichtige derbe Krystalle. Als einige derselben herausgenommen und auf Fliefspapier gelegt wurden, wurden sie plötzlich undurchsichtig und feucht. Sie gingen beim Umkrystallisiren in das vorige Salz über. Die *α-Bleiverbindung* $C_6H_3(NO_2)_2OPbOH + 2 H_2O$ bildet lange goldgelbe Nadeln. — Das *β-Dinitrophenol* krystallisirt aus Wasser in feinen kurzen, an beiden Enden zugespitzten hellgelben Nädelchen. Aus Chloroform krystallisirt es in langen derben Nadeln. In Wasser von gewöhnlicher Temperatur ist es etwas löslicher als das α-Dinitrophenol, in heifsem dagegen weniger löslich. In Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol löst es sich leicht. Es schmilzt bei 63 bis 64°. Mit Wasserdämpfen ist es weniger flüchtig als das α-Dinitrophenol. Bei vorsichtigem Erhitzen destillirt es unzersetzt. Die Metallverbindungen desselben krystallisiren theils mit, theils ohne Wasser, verbinden sich aber

Dinitrophenole.

Dinitrophenole. in letzterem Falle mit Wasser nur in *einem* bestimmten Verhältnifs. Die *β-Kaliumverbindung* $C_6H_3(N\Theta_2)_2\Theta K$ krystallisirt in platten rothen Nadeln, welche den prachtvollsten Trichroïsmus zeigen, der besonders stark hervortritt, so lange die Krystalle sich noch in der Mutterlauge befinden. Bei 6° löst es sich in 59·8 Th. Wasser. Die *β-Natriumverbindung* $C_6H_3(N\Theta_2)_2\Theta Na + 3 H_2\Theta$ bildet glänzende lange hochrothe Nadeln. In Wasser ist es eben so löslich wie das α-Dinitrophenolnatrium. Die *β-Baryumverbindung* $[C_6H_3(N\Theta_2)_2\Theta]_2Ba + H_2\Theta$ kystallisirt in platten feinen goldgelben, stark glänzenden Nadeln, welche unter dem Mikroskop deutliche Querstreifen erkennen lassen. Es löst sich bei 7° in 555 Th. Wasser; in kochendem Wasser löst es sich etwas leichter. In kaltem wie in kochendem Alkohol ist es fast unlöslich. Die *β-Magnesiumverbindung* $[C_6H_3(N\Theta_2)_2\Theta]_2Mg + 6 H_2\Theta$ bildet derbe, stark glänzende, hochrothe, prismatische Nadeln, welche sich in Wasser etwa eben so leicht wie das α-Dinitrophenolmagnesium lösen. Die *β-Bleiverbindung* $[C_6H_3(N\Theta_2)_2\Theta Pb]_2\Theta$ bildet orangefarbene Nadeln. — Nach L. Henking (1) liefert sowohl das α-Dinitrophenol als das β-Dinitrophenol bei weiterer Nitrirung *Pikrinsäure* vom Schmelzp. 120°.

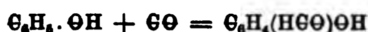
Corallin (Rosolsäure). H. Fresenius (2) theilte Seine (3) Untersuchung über den von Kolbe und Schmitt (4) durch Erhitzen von Phenol, Schwefelsäure und Oxalsäure dargestellten Farbstoff ausführlicher mit. Fresenius bezeichnet ihn jetzt mit dem Namen Corallin (5). Die gröfste Ausbeute (16

(1) Zeitschr. Chem. 1871, 528. — (2) J. pr. Chem. [2] 5, 184; Chem. Centr. 1872, 299; Monit. scientif. [3] 2, 372. — (3) Jahresber. f. 1871, 1120. — (4) Jahresber. f. 1861, 711. — (5) Diesen Farbstoff pflegte man früher als Rosolsäure zu bezeichnen und beschrieb unter diesem Namen auch auf andere Weise dargestellte Verbindungen. Zur näheren Orientirung geben wir eine Uebersicht über die auf „Rosolsäure" bezüglichen Untersuchungen: Runge, Jahresber. f. 1857, 447; Tschelnitz, daselbst; Smith, Jahresber. f. 1857, 448; Müller, Jahresber. f. 1858, 458; Dusart, Jahresber. f. 1858, 460; Kolbe und Schmitt,

bis 17 Proc.) an Corallin erhielt Fresenius durch Anwendung der von Kolbe und Schmitt angegebenen Mengenverhältnisse. Fresenius wies nach, daſs das eigentliche Agens bei der Reaction nicht die bei der Zersetzung der Oxalsäure entstehende Kohlensäure, sondern das Kohlenoxyd ist. Er erhielt bei Anwendung von Ameisensäure und von Ferrocyankalium statt der Oxalsäure ebenfalls Corallin. Bei Benutzung von Milchsäure als Kohlenoxydquelle wurde zwar ebenfalls ein Farbstoff erhalten, derselbe verhielt sich aber in mancher Beziehung anders als Corallin. Aus Alkohol krystallisirt das in früher beschriebener Weise gereinigte Corallin in langen, fadenförmigen, ineinander verfilzten Nadeln von starkem Glanz. Aus Eisessig krystallisirt es in roth durchscheinenden, dunkelgrün reflectirenden Prismen, welche nach Messungen von P. Groth dem rhombischen Krystallsystem angehören. Es ist das Verhältniſs von a : b : c (Hauptaxe) = 0·541 : 1 : 0·354. Comb. : $\infty P . \infty P n . \infty \breve{P} \infty . \breve{P} \infty$. Die Krystalle sind deutlich spaltbar nach 0P. Sie sind elektrisch höchst erregbar. Schmelzp. 156°. In kaltem Wasser löst es sich nur wenig, mehr in heiſsem mit gelber Farbe. Fügt man ein Alkali oder eine alkalische Erde in freiem Zustande oder als kohlens. Salz hinzu, so nimmt die Lösung eine purpurrothe Farbe an und ist im Stande, noch gröſsere Mengen des Farbstoffes aufzulösen. In Alkohol, besonders in siedendem, wie auch in Aether und in Eisessig löst es sich leicht mit gelbbrauner bis dunkelrothbrauner Farbe. Auch in Phenol ist es ziemlich leicht löslich. Chloroform und Benzol lösen nur siedend geringe Mengen. In Schwefelkohlenstoff ist es ganz unlöslich. Alkalische Lösungen des Corallin (Rosolsäure).

Jahresber. f. 1861, 711; Jourdin, Jahresber. f. 1861, 943; Schützenberger und Sengenwald, Jahresber. f. 1862, 414; Caro und Wanklyn, Jahresber. f. 1866, 584 u. f.; Adriani, Jahresber. f. 1868, 992; Dale und Schorlemmer, Jahresber. f. 1871, 1118; G. Leuchs, J. pr. Chem. [2] 6, 159.

Corallin (Rosolsäure). nicht gereinigten Farbstoffes werden durch Ferridcyankalium dunkel gefärbt, was durch Beimengung von Phenol veranlafst werden könnte, da sich Phenol in alkalischer Lösung mit Ferridcyankalium ebenfalls dunkel färbt. In alkoholischer Lösung wird das Corallin auf Zusatz einer concentrirten Lösung von saurem schwefligs. Natrium entfärbt. Aus Seinen Analysen berechnet Fresenius für das Corallin die Formel $C_{40}H_{38}O_{11}$. — H. Kolbe (1) bemerkt hierzu, dafs die von Fresenius gefundenen Zahlen sehr nahe mit den von der Formel $C_7H_6O_2$ verlangten übereinstimmen und dafs sich dann die Bildung des Corallins durch die Gleichung:



$$C_6H_5.OH + CO = C_6H_4(HCO)OH$$

ausdrücken lasse. — Bei Behandlung von *Phenolmethyläther* C_6H_5-O-CH_3 und *Phenoläthyläther* C_6H_5-O-C_2H_5 mit Oxalsäure und Schwefelsäure erhält man ebenfalls rothe Farbstoffe, welche die Eigenschaften des aus Phenol erhaltenen Corallins besitzen. — Um sie mit dem Corallin zu vergleichen, hat Fresenius die Rosolsäure nach Caro und Wanklyn aus Rosanilin und salpetriger Säure dargestellt. Verwendet man ganz reines Rosanilin oder Fuchsin, so scheidet sich ein geringer Theil des Productes beim Abkühlen der zur Zersetzung der Azoverbindung gekochten Flüssigkeit in gut ausgebildeten, bei 158° schmelzenden Krystallen ab. Nach Fresenius sollen sie die Zusammensetzung $C_{26}H_{28}O_{10}$ besitzen. Ihre alkoholische Lösung wird durch saures schwefligs. Natrium nicht entfärbt. Obgleich also in mancher Beziehung dem Corallin ähnlich, ist die so dargestellte Rosolsäure doch nicht identisch mit dem Corallin.

Rosolsäure. Guareschi (2) hat gefunden, dafs beim Befeuchten erwärmter alkalischer Phenate mit Chloroform sogleich

(1) J. pr. Chem. [2] 5, 204 Anm. (1). — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 1055 (Corresp.).

Rosolsäure entsteht. Minimale Mengen von Phenol können durch diese sehr empfindliche Reaction erkannt werden.

E. Paterno (1) hat durch Erhitzen von Phenol mit Benzylchlorid und Zink das Benzylphenol $C_{13}H_{11} . OH$ dargestellt. Aus dem Reactionsproduct erhält man es, indem man das unveränderte Phenol und Benzylchlorid abdestillirt, das über 260° Siedende im Vacuum destillirt, das beim Abkühlen erstarrende Destillat abprefst und aus Alkohol umkrystallisirt. Es bildet weifse seideglänzende Nadeln oder glänzende Blättchen, welche sich nicht an der Luft verändern uud in Aether, Benzol und Chloroform löslich sind. Es schmilzt bei 84° und siedet unter einem Druck von 4 bis 5 mm zwischen 175 und 180°. Es löst sich in Alkalilösungen und wird daraus durch Säuren gefällt. In Ammoniak ist es unlöslich. Durch Salpetersäure wird es nitrirt. Bei Einwirkung von Schwefelsäure entsteht eine Sulfosäure, deren Kaliumsalz beim Schmelzen mit Kali wahrscheinlich das Phenol $C_{13}H_{10}(OH)_2$ liefert. — Das durch fractionirte Destillation im Vacuum gereinigte *Benzylanisol* $C_{13}H_{11}(OCH_3)$ (2) ist eine farblose, bewegliche, beim Abkühlen nicht erstarrende, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die einen aromatischen, an Anisol erinnernden Geruch besitzt. Es siedet unter gewöhnlichem Druck bei 305°, unter einem Druck von 10 mm bei 177° nnd unter einem Druck von 4 mm bei 155°. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure liefert es Methyljodid und das oben beschriebene Benzylphenol. Benzylphenol.

Nach Beobachtungen von O. Hesse (3) schmilzt reines Hydrochinon (4) bei 172 bis 173° (corr. bei 177·1 bis 177·5°). Aus seinen Lösungen scheidet es sich in rhom- Hydrochinon.

(1) Gazz. chim. ital. 1872, 1; Chem. Soc. J. [2] 10, 702. — (2) Jahresber. f. 1871, 468. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 1022. — (4) Dasselbe war sowohl mittelst Bleisuperoxyd aus Chinasäure, als auch aus Chinhydron (mittelst Braunstein und verdünnter Schwefelsäure aus Chinasäure bereitet) dargestellt worden.

bischen Krystallen aus, während Groth (1) angiebt, dafs es rhomboëdrisch krystallisire. Hesse vermuthet, dafs Groth nicht Hydrochinon, sondern dessen in Rhomboëdern krystallisirende Verbindung mit schwefliger Säure krystallographisch untersucht habe. Bezüglich der Bemerkungen von Hesse über die Constitution des Hydrochinons und verwandter Substanzen müssen wir auf die Abhandlung verweisen.

Pentachlorresorcin. J. Stenhouse (2) machte weitere Mittheilung über das *Pentachlorresorcin* $C_6HCl_5O_2$ (3). Man stellt dasselbe am besten in der Weise dar, dafs man 5 Th. chlorsaures Kalium und eine Lösung von 2 Th. Resorcin in 8 Th. Salzsäure abwechselnd in kleinen Portionen in 40 Th. Salzsäure in der Art einträgt, dafs das chlors. Kalium stets im Ueberschufs bleibt. Dabei ist eine allzustarke Erwärmung durch Einstellen in kaltes Wasser zu verhüten. Das Rohproduct, welches sich beim Stehen der Flüssigkeit ausscheidet, scheint hauptsächlich aus einem Hydrat des Chlorresorcins zu bestehen, denn wenn man es mit wenig Schwefelkohlenstoff erhitzt und die Lösung rasch abfiltrirt, so scheiden sich kleine weifse Krystallschuppen aus, die in Schwefelkohlenstoff nur wenig löslich sind; destillirt man die Schwefelkohlenstofflösung, so geht Wasser mit über und aus der concentrirten Lösung scheidet sich nun das Pentachlorresorcin wasserfrei in glänzenden farblosen Platten oder flachen Prismen aus. Durch ein- oder zweimaliges Umkrystallisiren wird es rein. Es schmilzt bei 92·5°, ist in heifsem Wasser mäfsig löslich und scheidet sich daraus beim Erkalten, offenbar als Hydrat, als weifse undurchsichtige Masse ab, in der sich keine Krystalle deutlich erkennen lassen. In Schwefelkohlenstoff, Benzol und Petroleumöl ist es leicht löslich, noch leichter in Alkohol

(1) Jahresber. f. 1870, 2. — (2) Ann. Chem. Pharm. 163, 182; Lond. R. Soc. Proc. 20, 78. — (3) Jahresber. f. 1871, 477.

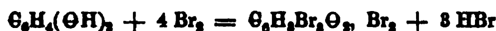
und in Aether. — Das Pentabromresorcin $\mathrm{C_6HBr_5\Theta_6}$ wird wie das entsprechende Orcinderivat (1) durch Behandlung einer Resorcinlösung mit Brom und Wasser erhalten, doch ist es vortheilhaft, beträchtlich weniger Wasser (etwa ein Fünftel) anzuwenden und die Reaction durch Kühlen zu mäfsigen. Durch zwei- oder dreimaliges Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff erhält man es rein in Form grofser farbloser oder schwach gelb gefärbter Prismen. Es schmilzt bei 113·5°, ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether und in Alkohol. Aus der Lösung in heifsem Petroleumöl scheidet es sich beim Erkalten gröfstentheils wieder aus. In Benzol ist es ziemlich löslich. Bei Behandlung desselben mit Jodwasserstoffsäure erhält man eine farblose, in Nadeln krystallisirende Verbindung, wahrscheinlich *Tribromresorcin.* Pentabromresorcin.

C. Liebermann und A. Dittler (2) stellten Versuche an, um die Constitution des von Stenhouse (s. o.) dargestellten Pentabromresorcins $\mathrm{C_6HBr_5\Theta_2}$ zu ermitteln. Da es möglich erschien, dafs das Pentabromresorcin 2 Atome Wasserstoff mehr als nach der Stenhouse'schen Formel enthalte, wonach es als das Bromadditionsproduct $\mathrm{C_6H_3Br_3\Theta_2, Br_2}$ aufzufassen wäre, so haben Liebermann und Dittler die bei seiner Bildung verbrauchte Menge Brom sowie die dabei auftretende Menge Bromwasserstoffsäure quantitativ bestimmt und gefunden, dafs die Bildung des Pentabromresorcins gemäfs der Gleichung :



$$\mathrm{C_6H_4(\Theta H)_2 + 5\,Br_2 = C_6HBr_5\Theta_2 + 5\,HBr}$$

und *nicht* nach der Gleichung :



$$\mathrm{C_6H_4(\Theta H)_2 + 4\,Br_2 = C_6H_3Br_3\Theta_2,\ Br_2 + 3\,HBr}$$

erfolgt. Beim Erhitzen auf 150 bis 160° verliert das Pentabromresorcin Brom und zwar die der Gleichung :



$$\mathrm{C_6HBr_5\Theta_2 = C_6HBr_3\Theta_2 + Br_2}$$

(1) Dieser Bericht S. 418. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 1090.

entsprechende Menge. Der zurückbleibende Körper bildet nach dem Abwaschen mit Aether, der etwas einer harzigen Verbindung aufnimmt, ein krystallinisches gelbes Pulver von der Zusammensetzung $C_6HBr_3O_2$. Liebermann und Dittler geben ihm die Formel :



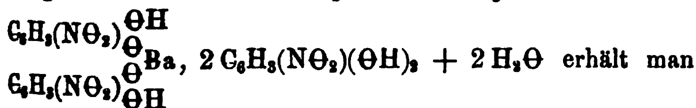
und bezeichnen ihn als *Tribromresorchinon*. Danach könnte man das Pentabromresorcin als das Bromadditionsproduct $(Br_2)C_6HBr_3\langle{}^{O-O}_{O-O}\rangle C_6HBr_3(Br_2)$ betrachten. Liebermann und Dittler weisen zum Schlufs darauf hin, dafs das Tribromresorchinon auch aus einem Pentabromresorcin von der Structur $C_6HBr_3\langle{}^{O\,Br}_{O\,Br}$ entstehen könne.

Monojodresorcin. J. Stenhouse (1) hat das Monojodresorcin $C_6H_5JO_2$ in analoger Weise wie das Monojodorcin (2) dargestellt. Es bildet farblose Krystalle, gleicht in seinen Eigenschaften der Orcinverbindung und löst sich leichter als diese in Wasser.

Mononitroresorcin. P. Weselsky (3) machte weitere Mittheilung über das Mononitroresorcin (4). Dasselbe ist in den ätherischen Mutterlaugen, welche man bei der Darstellung des Diazoresorcins erhält, enthalten. Zur Gewinnung desselben verdampft man diese Mutterlaugen, kocht den harzigen Rückstand mit Wasser aus und versetzt die filtrirte Lösung mit essigs. Blei, wodurch ein schmutzigbrauner Niederschlag entsteht. Aus dem Filtrat von diesem Niederschlag fällt man überschüssiges Blei mit Schwefelsäure und schüttelt die gelbe Flüssigkeit darauf mit Aether aus, der beim Verdunsten das rohe Mononitroresorcin als krystallinisch erstarrende Masse hinterläfst. Man prefst dieselbe ab, löst

(1) Chem. News **26**, 279. — (2) Dieser Bericht S. 414. — (3) Ann. Chem. Pharm. **164**, 1. — (4) Jahresber. f. 1871, 726.

in heifsem Wasser, sättigt mit Barytwasser und läfst erkalten, wobei die neutrale Baryumverbindung in langen Nadeln auskrystallisirt. Die mit Schwefelsäure zersetzte Lösung dieses Salzes wird mit Aether ausgezogen und der beim Verdunsten desselben bleibende Rückstand durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser gereinigt. Das Mononitroresorcin $C_6H_3(NO_2)(OH)_2$ scheidet sich aus heifsem Wasser oder Alkohol in langen haarfeinen verfilzten, fadenartigen citrongelben Nadeln aus, welche nicht bitter schmecken, nicht explosiv und nicht unzersetzt sublimirbar sind. Es schmilzt in heifsem Wasser bevor es sich löst zu einem gelben Oel; der Schmelzp. liegt bei 115°. Die *neutrale Baryumverbindung* $[C_6H_3(NO_2)O_2]Ba + 5\,H_2O$ krystallisirt aus heifsem Wasser in büschelförmig verwachsenen, oft $^1/_2$ Zoll langen Nadeln von der Farbe des Kaliumdichromats. Scheidet es sich langsam aus verdünnteren Lösungen aus, so erhält man dickere Prismen, welche das Ansehen des Ferridcyankaliums und einen schwach bläulichen Metallglanz besitzen. Sie gehören nach Messungen von Ditscheiner sehr wahrscheinlich dem triklinen System an. Comb.: $\infty P'.\infty'P.\infty\breve{P}\infty.'\breve{P}'\infty.,\breve{P},\infty$. Es ist der Winkel von $\infty'P:\infty\breve{P}\infty =$ 117°30; $\infty P':\infty P$ hinten rechts = 129°50; $\infty P':\infty'P =$ 50°; $\infty\breve{P}\infty:\infty P' =$ 111°50′. Die Flächen $'\breve{P}'\infty$ und $,\breve{P},\infty$ sind stark gekrümmt. Die *einbasische Baryumverbindung* $[C_6H_3(NO_2)(OH)O]_2Ba + H_2O$ erhält man durch Einleiten von Kohlensäure in die heifse Lösung des ersteren Salzes. Sie krystallisirt in drusigen Aggregaten dunkel goldgelber feiner Nadeln, die in Wasser leichter löslich sind als das vorige Salz. Eine *saure Baryumverbindung* von der Formel



$$\begin{matrix} C_6H_3(NO_2)\begin{matrix}OH\\O\end{matrix} \\ C_6H_3(NO_2)\begin{matrix}O\\OH\end{matrix} \end{matrix}Ba,\ 2\,C_6H_3(NO_2)(OH)_2 + 2\,H_2O$$ erhält man

aus einer mit Essigsäure versetzten Lösung des neutralen Salzes in goldgelben, büschel- und sternförmig gruppirten, ziemlich langen, glänzenden, spröden Nadeln. Sie läfst sich auch so darstellen, dafs man die heifse Lösung einer ge-

Mononitroresorcin.

Mononitroresorcin. wogenen Menge von Mononitroresorcin in zwei Hälften theilt, die eine mit kohlens. Baryum ganz absättigt und dann die zweite Hälfte der Säure hinzumischt. Das durch Zersetzung des zweibasischen Baryumsalzes mit schwefels. Kalium erhaltene *Kaliumsalz* bildet orangerothe, flache, in Wasser leicht lösliche Nadeln. Das aus demselben Baryumsalz durch Versetzen mit schwefels. Magnesium dargestellte *Magnesiumsalz* krystallisirt in orangerothen langen haarfeinen verfilzten Nadeln, die in Wasser etwas leichter löslich sind als das analoge Baryumsalz. — Tröpfelt man in die ätherische Lösung von Mononitroresorcin Brom, bis die Farbe desselben nicht mehr verschwindet, verjagt den Aether und krystallisirt den Rückstand aus Alkohol um, so erhält man gelbe, dem Jodblei ähnliche Blättchen von *Dibromnitroresorcin* $CHBr_2(NO_2)(OH)_2$. Es entsteht auch bei Einwirkung von salpetrige Säure enthaltender Salpetersäure auf eine ätherische Lösung von Tribromresorcin. Es schmilzt bei 147°. Die mit kohlens. Baryum dargestellte *saure Baryumverbindung* $[C_6HBr_2(NO_2)(OH)O]_2Ba + 4H_2O$ bildet kleine orangegelbe Nadeln, welche einen blauen Reflex besitzen und in Wasser sehr schwer löslich sind.

Orcin. G. Vogt und A. Henninger (1) stellten das Orcin $C_6H_3(CH_3)(OH_2)$ durch Schmelzen von α-monochlortoluolsulfos. Kalium (2) mit Aetzkali dar (3). Das auf diesem

(1) Ann. chim. phys. [4] **27**, 129; Bull. soc. chim. [2] **17**, 541; Compt. rend. **74**, 1107; Chem. Centr. 1872, 554. — (2) Vgl. diesen Bericht : Sulfosäuren. — (3) Man erhitzt 1 Th. des Kaliumsalzes mit 2 Th. Aetzkali zum Schmelzen. Wenn die bei 280 bis 300° eintretende Wasserstoffentwickelung einige Zeit gedauert hat, unterbricht man die Operation, löst in Wasser, versetzt mit Salzsäure, entfernt aus der filtrirten Flüssigkeit durch Schütteln mit Benzol die Salicylsäure (Jahresber. f. 1869, 564) und das Kresol, welche beide in geringer Menge hierbei entstehen, und zieht das Orcin durch Schütteln mit Aether aus. Dieser hinterläßt beim Verdunsten einen braunen Syrup. Um hieraus das Orcin zu gewinnen, behandelt man mit Wasser, das einen Theil der Verunreinigung ungelöst läßt, dampft die filtrirte Lösung in einem Kohlensäurestrom bis zur Syrupconsistenz ein und destillirt im Vacuum,

Wege erhaltene Orcin stimmte in allen seinen Eigenschaften mit dem natürlichen Orcin überein. Das aus Wasser krystallisirte Orcin schmilzt bei 57·1°.

J. Stenhouse (1) theilte Seine (2) Untersuchung über die Orcinderivate ausführlicher mit. Zur Darstellung (3) größerer Mengen von *Pentachlororcin* $C_7H_3Cl_5O_2$ behandelt man am besten Orcin mit chlors. Kalium und Salzsäure. Es ist in Schwefelkohlenstoff und Benzol mäßig löslich, leicht in Aether. In kaltem Alkohol ist es etwas löslich und wird durch Kochen mit Alkohol zersetzt. In Wasser löst es sich nur wenig auf; die Lösung besitzt einen höchst unangenehmen und anhaltenden bitteren Geschmack. Beim Kochen mit Wasser geht mit den Wasserdämpfen ein öliger, dem Chlorpikrin ähnlich riechender Körper und das unten beschriebene Trichlororcin über. Durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure wird es unter Schwärzung und Salzsäureentwicklung zersetzt. In Salpetersäure löst es sich beim Erwärmen und krystallisirt beim Erkalten unverändert wieder aus; auch durch Wasser wird es aus der Lösung in Salpetersäure gefällt. Bei langem Kochen mit Salpetersäure wird es unter Entwicklung von salpetriger Säure zersetzt. Das *Trichlororcin* $C_7H_5Cl_3O_2$ entsteht bei

Orcinderivate.

wobei das Orcin zwischen 185 und 190° als gelbliche in der Kälte erstarrende Flüssigkeit überdestillirt. Das Destillat löst man in Wasser, verdunstet die filtrirte Lösung im Vacuum, preſst die sich ausscheidenden Krystalle ab und reinigt durch Umkrystallisiren aus Wasser oder Chloroform. — (1) Lond. R. Soc. Proc. **20**, 72; Ann. Chem. Pharm. **163**, 174. — (2) Jahresber. f. 1871, 480. — (3) Man trägt in kleinen Portionen 4 Th. gepulvertes chlors. Kalium und eine Lösung von 2 Th. Orcin in 7 Th. Salzsäure abwechselnd derart in 35 Th. Salzsäure von 1·17 spec. Gew. ein, daſs das chlors. Kalium stets im Ueberschuſs ist und die Flüssigkeit nicht zu heiſs wird. Bei Zusatz der Orcinlösung tritt (wie auch bei der Darstellung mit Chlorhydrat) eine vorübergehende Purpurfärbung ein. Nach 12 bis 20 Stunden langem Stehen sammelt man das auskrystallisirte Chlororcin, welches etwa das $1^1/_2$ fache Gewicht des angewandten Orcins besitzt, wäscht mit Wasser und krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff um.

Orcin-derivate.

Behandlung von Pentachlororcin mit Jodwasserstoffsäure (1). Es ist in Schwefelkohlenstoff nur wenig löslich, ziemlich löslich in Petroleumöl, fast mehr noch in Benzol und löst sich äufserst leicht in Aether und in Alkohol. Es schmilzt bei 123° und zersetzt sich, wenn man es beträchtlich stärker erhitzt. Es läfst sich im luftleeren Raum nicht destilliren, geht aber mit Wasserdämpfen leicht über. Erhitzt man es mit mäfsig concentrirter Jodwasserstoffsäure und Phosphor mehrere Stunden lang auf 180°, so wird es in Orcin zurückverwandelt. Setzt man alkoholisches Ammoniak zu einer alkoholischen Lösung von Trichlororcin, so entsteht ein weifser krystallinischer Niederschlag, der in Wasser und Alkohol nur wenig löslich ist. Wird diese Verbindung in einer grofsen Menge von verdünntem wässerigem Ammoniak gelöst und in einem geschlossenen Gefäfs mit Zink behandelt, so erhält man eine farblose Lösung, die an der Luft eine blaue Farbe annimmt, welche durch Säuren in Roth übergeht. Es gelang nicht, nach den Angaben von de Luynes (2) Trichlororcin darzustellen, es wurde stets Pentachlororcin erhalten, das jedoch manchmal mit beträchtlichen Mengen eines zähen Oeles verunreinigt war. — Das *Unterchlorigsäure-Pentachlororcin* $G_7H_3Cl_5\Theta_2$, $HCl\Theta$ krystallisirt in durchsichtigen Prismen von grofsem Zerstreuungsvermögen. Es ist sehr löslich in Aether, mäfsig in leichtem Petroleumöl, fast unlöslich in Wasser. In Schwefelkohlenstoff ist es nur wenig löslich, sehr leicht in Alkohol. Man reinigt es

(1) Man erhält es am besten in der Weise, dafs man reines Pentachlororcin nach und nach in kleinen Portionen in eine Mischung von amorphem Phosphor und Jodwasserstoffsäure von 8 bis 10 Proc. Jodgehalt einträgt. Vor jedem neuen Zusatz digerirt man, bis das freigewordene Jod wieder in Jodwasserstoffsäure verwandelt ist. Wenn alles Pentachlororcin eingetragen ist, setzt man die Digestion noch fort, bis das Trichlororcin, das sich als Oelschicht am Boden absondert, farblos geworden ist, löst dann das Oel in Weingeist, fällt die filtrirte Lösung mit Wasser, und krystallisirt aus siedendem, mit Essigsäure schwach angesäuertem Wasser um. — (2) Jahresber. f. 1868, 560.

Orcin-derivate.

durch Umkrystallisiren aus Benzol. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor wird es zersetzt; es scheint sich jedoch dabei kein Trichlororcin zu bilden. Aus der einige Zeit gekochten alkoholischen Lösung fällt Wasser ein Oel, das bei mehrtägigem Stehen erstarrt. Wird das Unterchlorigsäure-Pentachlororcin mit Wasser gekocht, so wird das Wasser milchig und es entwickeln sich stechend riechende Dämpfe. In heifser Salpetersäure löst es sich auf und krystallisirt beim Erkalten wieder unverändert aus. Durch concentrirte Schwefelsäure wird es beim Erhitzen zersetzt. — *Pentabromorcin* $\mathrm{C_7H_3Br_5O_2}$ erhält man leicht, indem man unter Umschütteln zu einer Auflösung von 7 Th. Brom in 200 Th. Wasser eine starke wässerige Lösung von 1 Th. Orcin hinzusetzt und das Rohproduct aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt. Es ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, mäfsig löslich in Benzol und Schwefelkohlenstoff. Aus Schwefelkohlenstoff krystallisirt es in sehr grofsen und fast farblosen durchsichtigen Krystallen, die bei 126° schmelzen. Beim Kochen mit Wasser wird es zersetzt. In heifser concentrirter Schwefelsäure löst es sich allmählich auf und bei fortgesetztem Erhitzen entweichen reichlich Bromwasserstoff und Brom. Wie die entsprechende Chlorverbindung löst es sich in heifser Salpetersäure und krystallisirt beim Erkalten wieder heraus, doch wird es von derselben viel leichter zersetzt. Beim Kochen mit mäfsig starker Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor wird es rasch zersetzt und wahrscheinlich in Orcin verwandelt. Bei Behandlung mit Jodwasserstoffsäure von etwa 1 Proc. Jodgehalt und Phosphor entsteht das von Stenhouse (1), von Gerhardt und Laurent (2) und von Lamparter (3) beschriebene *Tribromorcin* $\mathrm{C_7H_5Br_3O_2}$.

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 760. — (2) Daselbst 761, Anm. (1). — (3) Jahresber. f. 1865, 590.

Monojodorcin $C_7H_7JO_2$ erhält man, nach J. Stenhouse (1), durch Schütteln einer ätherischen Lösung von Orcin (1 Mol.) und Jod (1 Mol.) mit trockenem gefälltem Quecksilberoxyd, Abdestilliren des Aethers und Ausziehen des Rückstandes mit Benzol. Man reinigt es durch zwei- oder dreimaliges Umkrystallisiren aus Benzol und aus Wasser, welches etwas Jodkalium enthält. Es bildet farblose Krystalle, welche bei ca. 86° schmelzen. Durch stärkeres Erhitzen oder durch Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure wird es zersetzt. Es löst sich wenig in kaltem, leicht in heifsem Wasser, ist sehr leicht löslich in Aether und heifsem Alkohol, mäfsig löslich in Benzol und heifsem Petroleum. In Schwefelkohlenstoff löst es sich wenig.

Sappanin. J. Schreder (2) machte Mittheilung über eine durch Schmelzen von Sappanholzextract (von *Caesalpinia Sappan*) mit Aetznatron dargestellte, von Ihm Sappanin genannte Verbindung $C_{12}H_6(OH)_4$. Zur Darstellung desselben erhitzt man gepulverten Sappanholzextract mit dem dreifachen Gewicht Aetznatron und etwas Wasser, bis das starke Schäumen, in welches die Mischung anfangs geräth, nachgelassen hat und eine herausgenommene, in Wasser gelöste und mit Schwefelsäure angesäuerte Probe dunkelweingelb (nicht mehr rothbraun) erscheint, löst dann alles in Wasser, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an, filtrirt und schüttelt mit Aether aus, der beim Abdestilliren das Sappanin in unreinem Zustande als bräunliche, zuerst syrupartige, bei mehrtägigem Stehen zu einem Krystallbrei erstarrende Masse hinterläfst. Nach achttägigem Stehen ist nur noch eine ganz unbedeutende Quantität von Sappanin in der Mutterlauge, welche Resorcin und Brenzcatechin enthält, vorhanden. Durch Absaugen der Mutterlauge, Waschen mit Wasser und Umkrystallisiren aus heifsem Wasser erhält man etwas röthlich gefärbte Blättchen von Sappanin,

(1) Chem. News 26, 279. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 572.

deren Lösung nicht durch Thierkohle, wohl aber durch Behandlung mit etwas Zink und Schwefelsäure entfärbt wird. So gereinigtes Sappanin bildet weifse ziemlich grofse Blättchen, welche sich auch in gut verschlossenen Gefäfsen wieder etwas färben. Es löst sich sehr schwer in kaltem Wasser, leicht in Aether, Alkohol und siedendem Wasser, nicht in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol. Es ist neutral und besitzt einen schwach adstringirenden Geschmack. Aus Wasser krystallisirt es mit 2 Mol. Krystallwasser, die bei 100° entweichen. Es läfst sich zum gröfsten Theil unverändert destilliren und giebt ein glasartig erstarrendes, lichtbernsteingelbes Destillat. Seine wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid dunkel kirschroth, durch unterchlorigs. Alkalien dunkel grasgrün gefärbt; letztere Färbung geht jedoch sehr rasch in's Bräunliche über. Auf Zusatz von Bromwasser wird eine Sappaninlösung sofort braunroth und auf weiteren Bromzusatz scheiden sich braunschwarze, harzig zusammenbackende Flocken aus. Bleizucker fällt aus einer Sappaninlösung einen gelblichweifsen Niederschlag der sich beim Trocknen färbt. Ammoniakalische Silberlösung und Fehling'sche Kupferlösung wird durch Sappanin beim Erwärmen reducirt. Bei Einwirkung von Salpetersäure auf Sappanin entsteht unter heftiger Reaction *Trinitroresorcin* (Styphninsäure) (1). Von schmelzendem Kali wird es nicht zersetzt. Wasserstoff im status nascendi läfst es unverändert. Acetylchlorid wirkt ziemlich heftig auf Sappanin ein und erhält man nach dem Verjagen des überschüssigen Acetylchlorids einen Syrup, der allmählich, rascher auf Zusatz von etwas Alkohol, zu einem Krystallbrei von *Acetyl-Sappanin* $C_{12}H_6(O . C_2H_3O)_4$ (2)

(1) Das Sappanin scheint demnach ein Abkömmling des Resorcins zu sein und kommt ihm vielleicht die Formel : $\begin{matrix} C_6H_3(OH)_2 \\ | \\ C_6H_3(OH)_2 \end{matrix}$ zu. —

(2) Die Analyse ergab 62·81 und 62·8 Proc. Kohlenstoff, 4·72 und 4·79 Proc. Wasserstoff.

Sappanin.

erstarrt, das man durch Abpressen und Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhält. Es bildet farblose glasglänzende kleine Prismen, die in Wasser kaum löslich sind. Die alkoholische Lösung zeigt die Eisenreaction und jene mit unterchlorigs. Kalium nicht mehr.

Pyrogallol. Nach H. Struve (1) erfährt das Pyrogallol eine langsame Oxydation, wenn man seine wässerige Lösung mit Bleihyperoxyd, arabischem Gummi, Malzauszug (2), Weintraubensaft, Blut, Blutfarbstoff oder Speichel versetzt und an der Luft stehen läfst (3). Bei Gegenwart der genannten Substanzen nimmt eine verdünnte Lösung von Pyrogallol nach und nach eine weingelbe oder auch dunklere Farbe an und scheidet kleine gelbe haarförmige Nadeln von *Purpurogallin* (4) aus, während die Lösung durchaus klar bleibt. Am leichtesten vollzieht sich dieser Vorgang, wenn man 50 cbcm einer 1procentigen Lösung von Gummi arabicum (5) mit 0·2 Proc. Pyrogallol versetzt. Letzteres löst sich fast augenblicklich und schon nach wenigen Stunden beginnt die Ausscheidung des Purpurogallins. Eine Lösung desselben wird durch Alkalien, wie schon Girard (4) angiebt, intensiv blau gefärbt und läfst sich diese Reaction zur Erkennung von selbst sehr geringen Mengen dieses Körpers verwenden. Ist das Purpurogallin jedoch noch mit Spuren von Pyrogallol oder anderer Zersetzungsproducte verunreinigt, so wird es durch Alkalien mehr oder weniger bräunlich gefärbt. Es giebt, ebenso wie das Pyrogallol, die Trommer'sche Kupferreaction. Da das Gummi sich gegen Pyrogallol ganz analog dem Blut verhält, so schliefst

(1) Ann. Chem. Pharm. **163**, 160. — (2) Struve ist der Ansicht, dafs derselbe nur in Folge seines Gehaltes an Gummi wirke. — (3) In dieser Weise wirken nicht : Rohrzucker, Traubenzucker, Stärke, Pepsin und Harn. — (4) Jahresber. f. 1869, 445. — (5) Mit Salzsäure behandeltes Gummi verhält sich gegen Pyrogallol indifferent, dagegen wird es nicht unwirksam, wenn man es mit Essigsäure reinigt, oder seine Lösung kocht.

Struve, dafs das Gummi im Pflanzenorganismus ähnliche Functionen ausübe, wie das Blut im Thierorganismus. Beim Schütteln von ozonisirtem Terpentinöl (1) mit Pyrogallollösung bildet sich Purpurogallin, das von dem Oel aufgelöst wird. Schüttelt man dann dieses Oel mit Wasser und einigen Tropfen Ammoniak, so färbt sich das Wasser vorübergehend blau. Struve führt Versuche an, welche die Unrichtigkeit der Angabe Schönbein's (1) nachweisen, dafs Wasserstoffsuperoxyd neben Pyrogallol bestehen könne, und dafs sich bei der Oxydation einer mit concentrirter Natronlauge versetzten Pyrogallollösung Wasserstoffhyperoxyd in der Flüssigkeit bilde. Er beobachtete ferner, dafs wenn man Lösungen von Pyrogallol in Wasser, oder in Wasser mit einem Zusatz von Kalilauge oder Gummi, in grofsen Glaskolben der Einwirkung der Luft, am besten bei Sonnenbeleuchtung, aussetzt und zugleich Streifen von Ozonpapier hineinhängt, sich schon nach wenigen Stunden die deutlichste Ozonreaction zeigt. Pyrogallol.

Naphtalin wird, nach P. Schützenberger (2), beim Erhitzen mit Jod auf 250° fast vollständig unter Bildung von Jodwasserstoff und einer schwarzen Jod enthaltenden Substanz zersetzt. Naphtalin gegen Jod.

A. A. de Aguiar (3) hat die Nitroderivate des Naphtalins ausführlicher untersucht. Durch Einwirkung von Salpetersäure auf Naphtalin können die folgenden acht Nitroderivate erhalten werden: Nitronaphtaline.

Mononitronaphtalin	$\Theta_{10}H_7 . N\Theta_2$,		Schmelzp.	61°
Dinitronaphtalin	$\Theta_{10}H_6(N\Theta_2)_2$	α	„	216°
		β	„	170°
Trinitronaphtalin	$\Theta_{10}H_5(N\Theta_2)_3$	α	„	122°
		β	„	218°
		γ	„	154°
Tetranitronaphtalin	$\Theta_{10}H_4(N\Theta_2)_4$	α	„	259°
		β	„	200°.

(1) Jahresber. f. 1860, 55. — (2) Compt. rend. 75, 1767. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 370 u. 897.

Nitronaphtaline.

Zur Trennung derselben durch Umkrystallisiren eignet sich am besten Eisessig.

Mononitronaphtalin : Zur Darstellung desselben löst man Naphtalin in Eisessig, versetzt mit gewöhnlicher Salpetersäure und kocht schliefslich zur Vollendung der sehr ruhig verlaufenden Reaction eine halbe Stunde lang. Durch einmaliges Umkrystallisiren der beim Erkalten sich ausscheidenden Krystallmasse aus Alkohol erhält man das Mononitronaphtalin sogleich rein. Bei der Darstellung gröfserer Mengen destillirt man die Essigsäure und überschüssige Salpetersäure ab. Sobald die Hälfte der Säure überdestillirt ist, scheidet sich die Flüssigkeit in zwei Schichten, von denen die untere reines geschmolzenes Nitronaphtalin ist, während die obere, hauptsächlich Salpetersäure und Essigsäure enthaltende Schicht zugleich mit dem Destillat bei einer neuen Darstellung verwerthet werden kann. Das aus Alkohol umkrystallisirte Mononitronaphtalin bildet schwefelgelbe Prismen, welche einen unangenehmen Geruch besitzen. Es krystallisirt besser aus Eisessig. Schmelzp. 61°.

Dinitronaphtalin : Trägt man 150 bis 160 g Naphtalin in 500 g rauchende Salpetersäure ein, erhitzt rasch zum Kochen und läfst einige Stunden lang sieden, so erhält man *α*– und *β*-Dinitronaphtalin in etwa gleichen Quantitäten. Trinitronaphtalin bildet sich dabei nur in Spuren, wenn die Einwirkung nicht zu lange dauerte. Die beim Erkalten ausgeschiedene, mit Wasser gewaschene und getrocknete Masse (180 bis 190 g) kocht man mit 500 g Eisessig und decantirt nach kurzem Absetzen von dem Ungelösten, welches reines *α*-Dinitronaphtalin darstellt. Man wiederholt diese Operation mit neuen Quantitäten Säure, bis aus diesen *α*-Dinitronaphtalin rein auskrystallisirt. Die aus den decantirten Flüssigkeiten krystallisirten Producte werden durch Erwärmen von dem weniger löslichen *α*-Dinitronaphtalin getrennt und nach einigen Fractionirungen erhält man *β*-Dinitronaphtalin in gröfseren rhomboïdalen Krystallen von ausgezeichneter Reinheit. *α*-Dinitronaphtalin

krystallisirt in sechsseitigen bei 216° schmelzenden Nadeln. Nitronaphtaline.
β-Dinitronaphtalin schmilzt bei 170°. Seine Krystallform ist in Aguiar's Abhandlung gezeichnet.

Trinitronaphtalin : Durch Einwirkung von Salpetersäure auf Naphtalin hat Aguiar aufser dem bekannten Trinitronaphtalin (Schmelzp. 218°) noch eine zweite Modification desselben erhalten. Es ist jedoch schwierig, auf diese Weise reine Producte zu gewinnen. Man verfährt besser so, dafs man von dem α- und β-Dinitronaphtalin ausgeht. Behandelt man α-Dinitronaphtalin in zugeschmolzenen Glasröhren oder in mit Rückflufskühler versehenen Retorten mit Salpetersäure bei 120 bis 130° (1), so verwandelt sich dasselbe nach einigen Stunden in α-Trinitronaphtalin, das oft beim Erkalten auskrystallisirt. Man fällt mit Wasser und scheidet die verschiedenen Producte durch Krystallisation aus Alkohol, Benzol, Essigsäure oder Chloroform, welch letzteres Lösungsmittel vorzuziehen ist, da hiermit gleich schöne Krystalle erhalten werden. Schmelzp. 122°; erstarrt wieder bei 90°. Es krystallisirt monoklin. Comb.: $0P.(\infty P\infty).\infty P\infty.-P.\infty P.-P\infty.+P\infty$ (2). Essigsäure und Alkohol lösen es in grofsen Mengen auf. Aus letzterem krystallisirt es in sägeförmig geordneten Blättern. Beim Erhitzen detonirt es. Alkoholische Kalilauge färbt seine Lösung roth, welche Färbung beim Erhitzen dunkler wird. Ammoniak wirkt ähnlich. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich beim Erhitzen unter Gasentwicklung; dabei entsteht kein Naphtazarin. — Wird β-Dinitronaphtalin mit rother rauchender Salpetersäure einige Stunden lang zum gelinden Sieden erhitzt, so erhält man

(1) Aguiar schildert ausführlich das Verhalten des α-Dinitronaphtalins gegen kochende rothe rauchende Salpetersäure und die Trennung der Producte. Auf die Details verweisend begnügen wir uns anzuführen, dafs hierbei aufser dem als Hauptproduct der Reaction entstehenden α-Trinitronaphtalin noch α-Tetranitronaphtalin und Nitrophtalsäure gebildet wird. — (2) Winkelmessungen sind nicht angegeben.

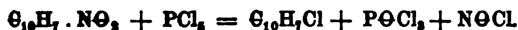
Nitronaphtaline. β-Trinitronaphtalin (Schmelzp. 218°) und Tetranitronaphtalin (Schmelzp. 200°), deren Trennung Aguiar näher beschreibt. Sehr leicht erhält man das β-Trinitronaphtalin, indem man β-Dinitronaphtalin (10 g) mit Salpetersäure (50 g) von 45° B. übergiefst und mit Schwefelsäure (50 g) von 66° B. versetzt. Beim Umrühren entsteht eine klare Lösung, die zu einer fast festen Masse erstarrt. Man versetzt mit Wasser und erhält durch Umkrystallisiren des Niederschlags aus Eisessig sofort reines β-Trinitronaphtalin. — Das dritte, von Beilstein und Kuhlberg (s. u.) erhaltene Trinitronaphtalin entsteht beim Erwärmen von 5 Th. Salpetersäure von 45° B. und 5 Th. Schwefelsäure von 66° B. mit 1 Th. α-Dinitronaphtalin. Man erhitzt so lange (8 Minuten), bis sich eine ölige Schicht über der Flüssigkeit bildet. Die Flüssigkeit wird in Wasser gegossen und der ausgewaschene getrocknete Niederschlag aus Eisessig und Chloroform umkrystallisirt. Versetzt man 9 g α-Dinitronaphtalin mit 150 g Salpetersäure von 45° B., setzt 150 g Schwefelsäure von 66° B. zu, giefst die klare Lösung in Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus Chloroform um, so erhält man dieses Trinitronaphtalin leicht rein. Aguiar fand den Schmelzpunkt desselben zu 154° (Beilstein und Kuhlberg: 147°). Diese Verbindung erhielt Aguiar auch durch mehrtägiges Kochen von α-Dinitronaphtalin mit Salpetersäure. Es bildet sehr harte gelbe schiefe Prismen mit rhombischer Basis.

Tetranitronaphtalin: Läfst man auf α-Dinitronaphtalin Salpetersäure länger einwirken, läfst etwa 2 Tage lang kochen, so bildet sich α-Tetranitronaphtalin, das sich in Lösungsmitteln nur wenig auflöst. In kaltem Alkohol ist es fast unlöslich und scheidet sich beim Erkalten der zum Sieden erhitzten Flüssigkeit in schwefelgelben mikroskopischen Kryställchen ab. Auch aus Essigsäure krystallisi[rt] es nicht gut, aber aus Chloroform erhält man es in Gesta[lt] schöner sehr harter Krystallaggregate von lichtgelber Farb[e]. Es krystallisirt rhombisch. Comb.: $m\breve{P}\infty . m\bar{P}\infty . \infty\bar{P}$[…]

Nitronaphtaline.

Schmelzp. 259°; erstarrt bei 225°. Bei langsamem Erhitzen sublimirt es fast vollständig, bei raschem Erhitzen detonirt es. Kalilauge und Ammoniak bewirken in der alkoholischen Lösung eine blutrothe Färbung.

Nach L. de Koninck und P. Marquart (1) siedet Nitronaphtalin bei 304°. Diese Temperatur liegt innerhalb der Grenze, welche Dusart (2) für den Siedepunkt des *Nitrophtalins* angiebt, dessen Existenz schon in Zweifel gezogen wurde (3) und nur unreines Nitronaphtalin zu sein scheint. Bei Einwirkung (4) von Phosphorsuperchlorid liefert Nitronaphtalin *Chlornaphtalin*, indem dabei Phosphoroxychlorid und ein an der Luft rothe Dämpfe bildendes Gas entsteht:



$$C_{10}H_7 . NO_2 + PCl_5 = C_{10}H_7Cl + POCl_3 + NOCl$$

Das durch Waschen und Destilliren gereinigte Chlornaphtalin war noch durch etwas Nitronaphtalin gelb gefärbt, besafs aber sonst alle von Faust und Saame (5) für das Chlornaphtalin angegebene Eigenschaften. Siedep. 251 bis 253°. Spec. Gew. = 1·2025 bei 15°. Schwefelphosphor reagirt beim Erwärmen heftig auf Nitronaphtalin. — Auf Dinitronaphtalin wirkt Phosphorsuperchlorid nicht ein.

F. Beilstein und A. Kuhlberg (6) haben durch Nitriren des bei 212° schmelzenden Dinitronaphtalins mit Salpeterschwefelsäure zwei Trinitronaphtaline erhalten. Das eine schmilzt bei 208°, das andere bei 147°.

Naphtalintetrahydrür.

C. Graebe (7) machte vorläufige Mittheilung über Naphtalintetrahydrür $C_{10}H_{12}$ (8). Zur Darstellung desselben

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 11. — (2) Jahresber. f. 1855, 631. — (3) Jahresber. f. 1870, 562 Anm. (1). — (4) Beim Arbeiten mit größeren Mengen ist die Reaction eine sehr heftige, und wenn man nicht darauf achtet, die Temperatur sehr langsam zu steigern, wird ein Theil des Phosphorsuperchlorids, ehe es eingewirkt hat, in die Vorlage übergerissen. — (5) Jahresber. f. 1869, 484. — (6) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 480 (Corresp.). — (7) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 678. — (8) Jahresber. f. 1867, 349; f. 1868, 291.

Naphtalintetrahydrür. erhitzt man 10 g Naphtalin mit 3 g amorphem Phosphor und 9 g Jodwasserstoffsäure vom Siedep. 127° 6 bis 8 Stunden lang auf 220 bis 250°. Das Naphtalintetrahydrür ist eine bei 205° (1) siedende Flüssigkeit von eigenthümlichem, wenig penetrantem Geruch. Spec. Gew. = 0·981 bei 12·5°. Es verbindet sich leicht mit Pikrinsäure. Beim Durchleiten durch eine glühende Röhre zerfällt es in Naphtalin und Wasserstoff. Durch Oxydationsmittel wird es sehr viel leichter wie Naphtalin in Phtalsäure verwandelt. Es gelingt diefs durch Kochen mit Salpetersäure von 1·2 spec. Gew. und ebenfalls leicht durch eine mit Schwefelsäure versetzte Auflösung von Kaliumpermanganat. Concentrirte Salpetersäure dagegen bildet Nitroproducte, von denen nur Pikrinsäure isolirt werden konnte. Fügt man Brom zu einer Auflösung des Kohlenwasserstoffs in Schwefelkohlenstoff, so entweicht Bromwasserstoff und es wird nach dem Abdampfen des Lösungsmittels ein Oel erhalten, das beim Destilliren unter Bromwasserstoffabspaltung sich weiter zersetzt, und neben bromhaltigen Körpern Naphtalin und einen bei 210 bis 212° siedenden Kohlenwasserstoff liefert, dem die Formel $C_{10}H_{10}$ zuzukommen scheint. Concentrirte Schwefelsäure verwandelt schon in der Kälte das Naphtalintetrahydrür in die *Monosulfosäure* $C_{10}H_{11} . SO_3H$, welche in Wasser und in Alkohol leicht lösliche Krystalle bildet. Das *Baryumsalz* $(C_{10}H_{11} . SO_3)_2Ba + 2 H_2O$ krystallisirt in Tafeln, welche sich leicht in heifsem, weniger in kaltem Wasser und Alkohol lösen. Das *Natriumsalz* $C_{10}H_{11} . SO_3Na + H_2O$ löst sich in Wasser und Alkohol sehr reichlich. Beim Schmelzen desselben mit Kali entsteht ein Phenol und bei Einwirkung von ameisens. Natrium eine Säure.

Dichlornaphthydrenglycol. Ed. Grimaux (2) erhielt bei längerem Kochen von

(1) Quecksilberfaden ganz im Dampf. — (2) Bull. soc. chim. [2] 18, 205; Compt. rend. 75, 351.

Naphtalintetrachlorid $C_{10}H_8Cl_4$ (Schmelzp. 179 bis 180°) mit Wasser ein Glycol $C_{10}H_8Cl_2(OH)_2$, welches Er Dichlornaphthydrenglycol nennt. Beim Erkalten der eingedampften Lösung erhält man diesen Körper entweder in schwach braun gefärbten, sandig anzufühlenden Krystallkörnern, oder in glänzenden Blättern, je nachdem die Lösung verdünnt oder concentrirt war. Durch Behandlung der wässerig-alkoholischen Lösung mit Thierkohle läfst sich der Farbstoff entziehen. Aus Aether krystallisirt dieses Glycol in harten ziemlich grofsen Prismen, welche bei 155 bis 156° schmelzen. Es ist in Alkohol und in Aether leicht löslich, löst sich wenig in kaltem Wasser und erfordert von siedendem etwa 30 Th. zur Lösung. Bei Behandlung mit Acetylchlorid entsteht ein *Diacetyläther* $C_{10}H_8Cl_2(C_2H_3O_2)_2$, der in Alkohol und in Aether löslich ist, bei 130 bis 131° schmilzt und aus Aether entweder in Blättern oder in kurzen Prismen auskrystallisirt. Der *Dibenzoyläther* $C_{10}H_8Cl_2(C_7H_5O_2)_2$ bildet in Wasser unlösliche, in Aether und in Alkohol lösliche, kleine weifse Krystalle, welche bei 148 bis 150° schmelzen. Das Dichlornaphthydrenglycol liefert beim Destilliren mit gewöhnlicher Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure unter theilweiser Schwärzung *Monochlornaphtol* $C_{10}H_6Cl . OH$, welches mit den Wasserdämpfen übergeht. Es entsteht nur in geringer Menge und bildet lange feine sehr leichte Nadeln, löst sich wenig in kaltem, leichter in heifsem Wasser und schmilzt bei 109°. Seine wässerige Lösung röthet sich bei Luftzutritt schwach, wird aber weder durch Eisenchlorid noch durch Chlorkalklösung gefärbt. Löst man es bei gelinder Wärme in wenig Schwefelsäure und fügt dann einen Krystall von Oxalsäure zu, so entsteht eine violett gefärbte Flüssigkeit. Wahrscheinlich bildet sich bei Einwirkung von Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure auf Dichlornaphthydrenglycol zuerst ein Monohalogenglycol, das dann unter Abspaltung von 2 Mol. Halogenwasserstoffsäure in Monochlornaphtol übergeht. Durch Kochen des Glycols mit der 8 bis 10fachen Menge

Dichlornaphthydrenglycol.

Dichlornaphthydrenglycol. Chlorwasserstoffsäure am Rückflufskühler erhielt nämlich Grimaux ein beim Abkühlen fest werdendes Product, dessen ätherische Lösung bei langsamem Verdunsten Krystalle absetzte, welche der Analyse nach ein Gemenge von Dichlornaphthydrenglycol und dem Monochlorhydrin $C_{10}H_8Cl_3 . \Theta H$ waren. Diese Krystalle lieferten beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge oder bei der trockenen Destillation eine geringe Menge Chlornaphtol. Letzteres bildet sich, jedoch nur in sehr geringer Menge, auch bei der trockenen Destillation des Dichlornaphthydrenglycols; der gröfste Theil desselben verkohlt. In rauchender Salpetersäure löst sich das Glycol leicht auf. Wasser fällt aus dieser Lösung in Flocken einen Körper, der aus Aether krystallisirt. Löst man das Glycol in der 30fachen Menge von siedendem, 2 Proc. Salpetersäure enthaltendem Wasser und verdampft im Wasserbade, so erhält man nur Phtalsäure. — Kocht man Naphtalintetrachlorid mit einer wässerigen Lösung von salpeters. Silber oder mit dem 30fachen Gewicht Wasser, welches mit ca. 2 Proc. Salpetersäure von 35° Baumé versetzt ist, so löst sich das Chlorid allmählich und die heifs filtrirte Lösung setzt beim Erkalten eine sehr geringe Menge kleiner gelber, in Wasser fast unlöslicher Krystalle $C_{10}H_8Cl_2\Theta_2$ ab, welche durch Verdunsten ihrer ätherischen Lösung in kleinen hexogonalen dicken glänzenden Blättern erhalten werden, die bei 195 bis 196° schmelzen. Die davon abfiltrirte Lösung enthält Dichlornaphthydrenglycol und Phtalsäure.

Acenaphten. Leitet man, nach Berthelot und Bardy (1), Aethylnaphtalin (2) durch ein bis zur Hellrothgluth erhitztes Porcellanrohr, so entsteht neben viel Naphtalin etwas Acenaphten $C_{10}H_8 . C_2H_2$ (3), das man durch fractionirte Destillation und darauf folgende langsame Sublimation bei 100° in Form

(1) Compt. rend. 74, 1463; Bull. soc. chim. [2] 18, 11. — (2) Jahresber. f. 1870, 563. — (3) Jahresber. f. 1866, 545.

glänzender Nadeln rein erhält. Erhitzt man gleiche Moleküle von Aethylnaphtalin und Brom auf 180°, behandelt das Product 12 Stunden lang mit alkoholischer Kalilauge bei 100° und fällt mit Wasser, so erhält man eine Flüssigkeit, welche Acenaphten enthält. Dieses läfst sich aus dem bei 300° siedenden Theil des Reactionsproductes durch Fällen mit Pikrinsäurelösung, Zersetzen der Pikrinsäureverbindung mit Ammoniak und Sublimiren der nach einiger Zeit aus der so erhaltenen Flüssigkeit sich absetzenden Krystalle isoliren. Die Ausbeute ist gering.

Naphtalinkalium (1) wird, nach H. Abeljanz (2), energisch von Aethylbromid angegriffen und aus der Reactionsmasse läfst sich ein gelber Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{12}$ gewinnen. Neben diesem Kohlenwasserstoff, den man als *Dinaphtyl* bezeichnen kann, bildet sich Bromkalium und Aethylwasserstoff. Naphtalinkalium gegen Aethylbromid.

W. A. van Dorp (3) hat das von Limpricht (4) durch Erhitzen von Benzylchlorid mit Wasser neben Anthracen erhaltene Oel $C_{14}H_{14}$ als identisch mit dem von Zincke (5) beschriebenen *Benzyltoluol* erkannt und gefunden, dafs das Benzyltoluol beim Durchleiten seiner Dämpfe durch bis zur schwachen Rothgluth erhitzte und mit Bimssteinstücken gefüllte Röhren in Anthracen und Wasserstoff zerfällt. Das sich am kälteren Theil der Röhre absetzende Anthracen ist noch von einem Oele durchtränkt, von dem es sich durch Absaugen und einmaliges Umkrystallisiren aus Eisessig trennen läfst. Das Oel liefert beim Durchleiten seiner Dämpfe durch die (etwa 20 cm lange) glühende Röhre von Neuem Anthracen. Bemerkenswerth ist die Leichtigkeit, mit der auf diese Weise das Anthracen rein erhalten wird. Die Ausbeute betrug etwa 10 Proc. des angewandten Benzyltoluols. Mit dieser Bildungsweise Anthracen, Synthese.

(1) Jahresber. f. 1866, 618. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 127. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 1070. — (4) Jahresber. f. 1866, 592. — (5) Jahresber. f. 1871, 437.

des Anthracens läfst sich die von Graebe und Liebermann (1) für das Anthracen aufgestellte Constitutionsformel nicht vereinbaren und vermuthet van Dorp, dafs ihm die Formel $C_6H_4\langle{CH \atop CH}\rangle C_6H_4$ zukomme.

Dimethylanthracen.

A. van Dorp (2) hat durch Erhitzen von Xylylchlorid $C_6H_4{CH_3 \atop CH_2Cl}$ (3) mit Wasser auf 210° Dimethylanthracen dargestellt. Beim Destilliren des entstehenden braunen, aromatisch riechenden Oeles geht nur wenig unter 230° über. Das Thermometer steigt dann allmählich bis zum Siedepunkt des Quecksilbers, indem ein hellgelbes Oel destillirt. Später condensirt sich im Hals der Retorte das Dimethylanthracen als krystallinischer Körper, zuletzt folgen halbfeste Producte. Durch wiederholte Destillation, Abpressen und Umkrystallisiren aus Eisessig läfst sich das Dimethylanthracen von den hartnäckig anhaftenden öligen Beimengungen befreien. Das erwähnte Oel geht, wenn man es durch glühende Röhren destillirt, die am besten mit Bimsstein oder Kalk gefüllt werden, fast vollständig unter Abspaltung von Wasserstoff in Dimethylanthracen über. Diese Umwandlung scheint schon theilweise bei einfacher Destillation einzutreten, indem das Oel Krystalle abscheidet; es konnte daher nicht weiter gereinigt werden. Van Dorp hält es für sehr wahrscheinlich, dafs dieses Oel als *Xylylxylol* $C_{16}H_{18}$ zu betrachten ist, das beim Erhitzen, analog wie das Benzyltoluol (s. o.), in Wasserstoff und Dimethylanthracen zerfällt. Das Dimethylanthracen gleicht in seinem Aeufseren dem Anthracen. Man erhält es leicht in grofsen glänzenden Blättern, denen eine schwache Gelbfärbung hartnäckig anhaftet. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt

(1) Jahresber. f. 1868, 394. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1877, 674. — (3) Das angewandte Xylol war Steinkohlentheerxylol, das beim Oxydiren zum gröfseren Theil Isophtalsäure, zum kleineren Theil Terephtalsäure lieferte. Die Chlorverbindung destillirte zwischen 190 und 200°.

es rein weiß. Es zeigt eine blauviolette Fluorescenz. Der Schmelzpunkt liegt ungefähr bei 200°. Es löst sich in den üblichen Lösungsmitteln ungefähr in demselben Verhältniß wie Anthracen. Eine Pikrinsäureverbindung konnte nicht erhalten werden. In seiner Lösung in Eisessig wird es durch Chromsäure zu einem in Eisessig leicht, in Kali nicht löslichen Körper oxydirt, der bei 153° schmilzt, in gelben Blättchen sublimirt und bei der Analyse Zahlen lieferte, die ziemlich mit der Formel des *Dimethylanthrachinons* übereinstimmten. Daneben entsteht in geringer Menge eine zweite, in Kali nicht, in Eisessig schwer lösliche Verbindung, die in gelben Nadeln sublimirt und einen höheren Schmelzpunkt besitzt. Durch Verwandeln dieser Oxydationsproducte in die Sulfosäuren und nachheriges Schmelzen mit Kali gelang es nicht, den dem Alizarin entsprechenden Farbstoff zu erhalten. Zwar färbt die Schmelze sich vorübergehend violett, aber der Farbstoff wird gleich wieder zerstört. Dimethylanthracen.

E. Schmidt (1) beschreibt einen dem Anthracen und Phenanthren isomeren Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{10}$, den Er durch Behandlung von rothem Mononitroanthracen (2) mit Zinn und Salzsäure neben Amidoanthracen erhielt. Durch zweimaliges Umkrystallisiren der dabei entstehenden gelblichgrauen Masse aus Alkohol oder Benzol erhält man den Kohlenwasserstoff sogleich rein. Er krystallisirt in dünnen atlasglänzenden Täfelchen, welche ebenso wie die alkoholische Lösung eine blauviolette Fluorescenz zeigen. Schmelzp. Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{10}$.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 930. — (2) Das rothe *Mononitroanthracen* war nach der Bolley'schen Methode durch Nitrirung des Anthracens in alkoholischer Lösung erhalten. Die Ausbeute betrug j doch nur 8 bis 10 Proc. Neben diesem rothen Mononitroanthracen heidet sich beim Nitriren resp. Erkalten der alkoholischen Lösung weißer krystallinischer Körper aus, der in Alkohol schwer, ichter in Benzol löslich ist. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren erlt man denselben in schönen farblosen Nadeln, die bei der Analyse enfalls die Formel $C_{14}H_{9}NO_{2}$ ergaben.

247°. In kaltem Alkohol ist er fast unlöslich; in siedendem löst er sich etwas reichlicher. Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform lösen ihn leicht. Löst man ihn zusammen mit Pikrinsäure in Benzol, so erhält man eine rothe Lösung, aus welcher sich lange röthlichgelbe Nadeln einer Pikrinsäureverbindung abscheiden. Durch Salpetersäure von 1·2 spec. Gew. wird der Kohlenwasserstoff selbst bei längerem Kochen nicht verändert, aber concentrirte Salpetersäure wirkt leicht ein. In Schwefelsäure löst er sich beim Erhitzen über 100° mit bläulich-grüner Farbe unter Bildung einer Sulfosäure auf. Das rothe Mononitroanthracen spaltet sich beim Sublimiren theilweise in den erwähnten neuen Kohlenwasserstoff und einen gelben niedriger schmelzenden, vermuthlich aus Dinitroanthracen bestehenden Körper.

Phenanthren. C. Glaser sowie R. Fittig (1) haben *unabhängig* (2) von einander im Rohanthracen einen dem Anthracen isomeren Kohlenwasserstoff, das Phenanthren, aufgefunden. C. Graebe (3) hat dann den Ihm von Glaser übersandten Kohlenwasserstoff untersucht, Fittig und E. Ostermeyer (4) haben mehrere Derivate desselben beschrieben. Nach Graebe hat das Phenanthren $C_{14}H_{10}$ im äufseren Habitus grofse Aehnlichkeit mit Anthracen, krystallisirt in Tafeln und zeigt die blaue Fluorescenz. Es schmilzt bei 105° und siedet bei 340° (Quecksilberfaden ganz im Dampf). In kaltem Alkohol löst es sich wenig, reichlicher in heifsem. In Benzol, Aether und Schwefelkohlenstoff ist es leicht löslich. Es läfst sich weniger gut wie Anthracen sublimiren. Dampfdichte = 6·28 (ber. 6·16). Die *Pikrinsäureverbindung* $C_{14}H_{10} + C_6H_2(NO_2)_3OH$ scheidet

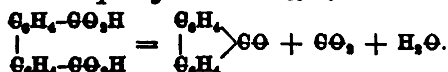
(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 806; Chem. Centr. 1872, 710. — (2) Bezüglich der Geschichte der Entdeckung dieses Kohlenwasserstoffs vgl. C. Graebe: Zur Abwehr, Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 968 und C. Glaser: Eine Erwiderung, Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 982. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 861. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 933.

sich beim Erkalten der Auflösung der beiden Componenten in heifsem Alkohol oder Benzol in grofsen langen röthlichgelben, bei 144° schmelzenden Nadeln aus. Auch beim Zusammengiefsen kalt gesättigter alkoholischer Lösungen derselben wird die Pikrinsäureverbindung gefällt. Durch Chromsäure wird das Phenanthren schwieriger als Anthracen oxydirt. Selbst bei 6 bis 8stündigem Kochen der mit 3 Th. Kaliumdichromat versetzten Lösung des Phenanthrens in Eisessig bleibt es grofsentheils unverändert. Vermischt man die heifsen Lösungen von Chromsäure und Phenanthren in Eisessig und erhält noch einige Zeit im Kochen, so gelingt es, den Kohlenwasserstoff vollständig in das *Phenanthrenchinon* $C_{14}H_8O_2$ überzuführen. Auf Zusatz von Wasser fällt das Chinon als röthlich krystallinische Masse aus und durch Umkrystallisiren aus Benzol erhält man es in Form röthlichgelber Nadeln, deren Farbe viel dunkler ist als die des Anthrachinons. Es schmilzt bei 205° und sublimirt in Nadeln, aber ziemlich schwierig. In Alkohol löst es sich schwer, leicht in Benzol, besonders in warmem. Mit concentrirter Salpetersäure bildet es eine Lösung von dunkelrother Farbe und wird selbst bei anhaltendem Kochen nicht nitrirt. Ein Gemenge von Schwefelsäure und Salpetersäure verwandelt es aber in *Dinitrophenanthrenchinon* $C_{14}H_6O_2(NO_2)_2$. Gegen concentrirte Schwefelsäure verhält es sich nicht so beständig wie Anthrachinon, indem es unter den Umständen, unter denen dieses Sulfosäure bildet, verkohlt. Durch Zinkstaub und Natronlauge wird das Chinon reducirt, indem sich das Gemisch zuerst grün dann schmutzigroth färbt. Bei der Oxydation an der Luft tritt diese Farbenwandlung in umgekehrter Reihenfolge ein und es scheidet sich das Chinon schliefslich wieder aus. In Salpetersäure von 1·4 spec. Gew. löst sich das Phenanthren unter Erwärmen auf und geht in gelbes krystallinisches *Mononitrophenanthren* $C_{14}H_9 . NO_2$ über. Concentrirte Schwefelsäure verwandelt das Phenanthren bei 100° ohne eine Spur von Verkohlung in *Phenanthrenmonosulfosäure*,

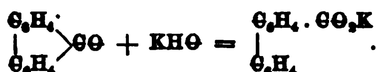
Phenanthren.

Phenanthren. deren Baryumsalz der Formel $(C_{14}H_9SO_3)_2Ba$ entspricht. — Nach Fittig und Ostermeyer entsteht beim Behandeln der ätherischen Lösung des Phenanthrens mit Brom, ohne dafs sich Bromwasserstoff entwickelt, ein in farblosen vierseitigen Säulen krystallisirendes *Additionsproduct* $C_{14}H_{10}Br_2$. Dasselbe zersetzt sich beim Aufbewahren freiwillig unter Abspaltung von Bromwasserstoff. Beim Behandeln mit alkoholischem Kali wird leicht alles Brom daraus entfernt und wie es scheint der ursprüngliche Kohlenwasserstoff regenerirt. Mit Pikrinsäure liefert das Phenanthren eine aus gleichen Molekülen bestehende in rothen Nadeln krystallisirende Verbindung. Wird Phenanthren mit einer Mischung von 1 Th. Kaliumdichromat und $1^1/_2$ Th. conc. Schwefelsäure, die vorher mit dem 3fachen Volum Wasser verdünnt wurde, erwärmt, so tritt eine ziemlich energische Reaction ein, indem unter Kohlensäureentwickelung eine orangegelbe Masse von Phenanthrenchinon $C_{14}H_8O_2$ entsteht, das man durch Umkrystallisiren aus Alkohol, oder besser aus einem Gemisch gleicher Volumina Eisessig und Wasser, reinigt. Man erhält es so in orangefarbigen, büschelförmig vereinigten zolllangen Nadeln. Es schmilzt constant bei 198° und sublimirt unter geringer Zersetzung in orangerothen Blättchen. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit dunkelgrüner Farbe. Beim Erhitzen mit einer gesättigten Lösung von schwefliger Säure geht es in eine in farblosen glänzenden Nadeln krystallisirende Hydroverbindung über, welche aber so unbeständig ist, dafs sie schon beim Abfiltriren sich anfangs röthlich und dann braun färbt. Von Zinkstaub wird das Chinon zu Phenanthren reducirt. Das Phenanthrenchinon wird durch obiges Oxydationsgemisch leicht in *Diphensäure* $C_{14}H_{10}O_4$ übergeführt. Dieselbe krystallisirt bei rascher Abscheidung in glänzenden Blättchen, bei langsamem Erkalten ihrer verdünnten wässerigen oder alkoholischen Lösung in wohlausgebildeten durchsichtigen monoklinen Säulen. Sie ist in heifsem Wasser ziemlich leicht, in kaltem sehr wenig, in Alkohol und Aether

außerordentlich leicht löslich. Sie schmilzt bei 226° und sublimirt bei sehr vorsichtigem Erhitzen ohne Zersetzung in langen durchsichtigen Nadeln. Beim Erhitzen mit Aetzkalk liefert sie *Diphenylenketon* $C_{12}H_8O$: Phenanthren.

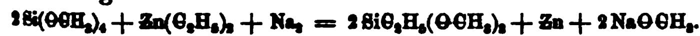


Das Diphenylenketon krystallisirt aus Alkohol, worin es leicht löslich ist, in grofsen dünnen durchsichtigen Tafeln, aus einem Gemisch von gleichen Volumen Alkohol und Wasser in langen Nadeln von hellgelber Farbe. Es schmilzt bei 83·5 bis 84° und destillirt über 300° unzersetzt. Durch schmelzendes Kali wird es in das Kaliumsalz der *Diphenylmonocarbonsäure* verwandelt :



Die Diphenylmonocarbonsäure ist in kaltem Wasser schwer, in heifsem ziemlich leicht, in Alkohol sehr leicht löslich und schmilzt bei 102 bis 103°. Ostermeyer und Fittig schliefsen aus dem Mitgetheilten, dafs dem Phenanthren die von Graebe und Liebermann (1) früher für das Anthracen angenommene Constitutionsformel zukommt.

A. Ladenburg (2) erhielt durch Behandlung von Kieselsäuremethyläther (40 g) mit Zinkäthyl (24 g) und Natrium (12 g) den *Orthosilicopropionsäuremethyläther* $SiC_2H_5(OCH_3)_3$. Die Reaction verläuft demnach gemäfs der Gleichung : Organische Siliciumverbindungen.



$$2Si(OCH_3)_4 + Zn(C_2H_5)_2 + Na_2 = 2SiC_2H_5(OCH_3)_3 + Zn + 2NaOCH_3.$$

Der durch fractionirte Destillation gereinigte Orthosilicopropionsäuremethyläther siedet bei 125 bis 126°, ist in Wasser unlöslich und läfst sich mit Alkohol und Aether mischen. Aus der Dampfdichtebestimmung berechnet sich das Moleculargewicht zu 146·9. Spec. Gew. = 0·9747 bei 0°. In

(1) Jahresber. f. 1868, 394. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 1081.

Organische Siliciumverbindungen.

Geruch und Aussehen gleicht er dem von Friedel und Ladenburg (1) beschriebenen Orthosilicopropionsäureäthyläther, doch ist er gegen Wasser, Ammoniak u. s. w. weniger beständig. Mit bei 127° siedender Jodwasserstoffsäure reagirt er sofort heftig unter Abscheidung eines festen Körpers. Beim Stehen mit Wasser findet Zersetzung statt, die durch Zusatz von etwas Ammoniak beschleunigt wird. Dabei entsteht eine durchscheinende Gallerte, die zu einem weifsen Pulver von nahezu reiner Silicopropionsäure eintrocknet. — Kieselsäureäther, Zinkmethyl und Natrium wirken bei gewöhnlichem Druck nicht auf einander ein. Erhitzt man aber Kieselsäureäther mit Zinkmethyl (ohne Natrium) über 300°, so erhält man Krystalle der Verbindung $ZnCH_3(OC_2H_5)$ und durch Zersetzen des entstandenen siliciumhaltigen Aethers eine brennbare Kieselsäure, wahrscheinlich *Silicoessigsäure*. — Aus den obigen Versuchen geht hervor, dafs die von Ladenburg (2) früher untersuchte Einwirkung von Zinkäthyl und Natrium auf Kieselsäureäther auf einem Austausch der Oxäthylgruppen des Kieselsäureäthers mit den Aethylgruppen des Zinkäthyls beruht.

Aldehyde, Ketone, Chinone. Aldehyde, Condensationsproducte.

J. Riban (3) hat durch Behandlung einiger Aldehyde mit Natrium (4) oder Zink Condensationsproducte derselben dargestellt, für die Er den Namen *Aldane* vorschlägt. Unter dem Einflufs dieser Metalle spaltet sich aus den Aldehyden Wasser ab, das mit dem Metall Wasserstoff und Metalloxydhydrat liefert. Bei Behandlung einer ätherischen Lösung von *Acetaldehyd* mit Natrium entsteht das von Wurtz (5)

(1) Jahresber. f. 1868, 428. — (2) Jahresber. f. 1871, 493. — (3) Compt. rend. 75, 96. — (4) Vgl. diesen Bericht S. 451. — (5) Dieser Bericht S. 448.

beschriebene Aldol $C_4H_8O_2$ und wahrscheinlich auch dessen Anhydrid. Erhitzt man Acetaldehyd mit Zinkspähnen auf 100 bis 104°, so bildet sich Crotonaldehyd, etwas Aldol und eine im Vacuum zwischen 140 und 150° siedende, unter Normaldruck bei ca. 220° destillirende Verbindung $C_6H_{10}O_2$. Dieselbe ist eine bewegliche, farblose Flüssigkeit, welche leichter ist als Wasser und einen an Minze erinnernden Geruch besitzt. Sie scheint sich bei längerer Destillation unter Wasserabspaltung zu zersetzen. Mit Alkalidisulfiten liefert sie krystallinische Verbindungen. *Valeraldehyd* liefert bei Einwirkung von Natrium oder Natriumamalgam eine Verbindung $C_{10}H_{18}O$, die bei 190° siedet. Derselbe Körper entsteht beim Erhitzen von Valeraldehyd mit Zink auf 180°. Er ist eine schwach riechende, süfs schmeckende Flüssigkeit, die sich leicht oxydirt. Spec. Gew. bei 0° = 0·944. Dampfdichte = 5·9. Beim Erhitzen von *Benzaldehyd* mit Zink auf 250 bis 260° entsteht ohne Wasserstoffentwickelung Zinkoxyd und eine krystallinische Verbindung. Auf *Aceton* wirkt Zink, selbst beim Erhitzen auf 290°, nicht ein.

Aldehyde, Condensationsproducte.

A. Kekulé (1) theilte Seine (2) Untersuchungen über einige Condensationsproducte des Acetaldehyds ausführlicher mit. Zur Ergänzung des früher Mitgetheilten möge hier noch Folgendes angeführt werden. Die beste Ausbeute an *Crotonaldehyd* C_4H_6O erhält man, indem man reinen Acetaldehyd mit sehr wenig Chlorzink und einigen Tropfen Wasser versetzt und ein oder zwei Tage lang auf 100° erhitzt. Man destillirt darauf im Wasserbade den unveränderten Acetaldehyd ab und treibt dann den Crotonaldehyd mit Wasserdämpfen über, wobei höhere Condensationsproducte fast ganz im Rückstand hinterbleiben. Der mit dem Wasser überdestillirte Crotonaldehyd schwimmt nur zum Theil als leichtere Schicht auf dem Wasser; eine beträcht-

Condensationsproducte des Acetaldehyds.

(1) Ann. Chem. Pharm. 162, 77 u. 309. — (2) Jahresber. f. 1869, 506; f. 1870, 607 u. 663; f. 1872, 346.

Condensationsproducte des Acetaldehyds.

liche Menge ist in dem Wasser gelöst. Unterwirft man diese Lösung der Destillation, so geht der Crotonaldehyd mit dem zuerst abdestillirenden Wasser über, und man kann, indem man nach jeder Destillation den aufschwimmenden Aldehyd abhebt und die wässerige Lösung so lange und so oft destillirt, als sie noch stark stechend riecht, fast allen Crotonaldehyd gewinnen. Aus der letzten wässerigen Flüssigkeit scheidet man ihn mit Chlorcalcium ab. Chlorcalcium entzieht ihm nur schwierig alles Wasser. Er ist eine farblose Flüssigkeit, die sich beim Aufbewahren etwas gelb färbt. Er siedet bei 104 bis 105°, riecht anfangs angenehm obstartig, dann höchst stechend, dem Acroleïn ähnlich. Das *Crotonylenchlorid* $C_4H_6Cl_2$ stellt man am Besten in der Weise dar, daſs man Crotonaldehyd langsam zu Phosphorsuperchlorid flieſsen läſst, darauf zur Zersetzung des Phosphoroxychlorids mit kaltem Wasser behandelt, mit Chlorcalcium trocknet und rectificirt. Es besitzt einen eigenthümlichen schwach ätherischen Geruch. Siedep. 125 bis 127°. Spec. Gew. = 1·131 bei 20°. Kocht man es mit alkoholischer Kalilauge, so verwandelt sich ein Theil in harzartige, nicht destillirbare Producte, eine beträchtliche Menge desselben bleibt unverändert und es entstehen nur geringe Mengen anderer Verbindungen, die man aus dem Reactionsproduct durch Abdestilliren des Alkohols und Uebertreiben mit Wasserdämpfen erhält. Der nach wiederholtem Fractioniren bei ca. 65° siedende Theil derselben bestand wohl wesentlich aus dem Chlorid C_4H_5Cl, dem noch ein Kohlenwasserstoff beigemengt war. Die zwischen 133 und 135° siedende Fraction gab bei der Analyse Zahlen, welche zu der Formel $C_6H_{11}ClO$ führten, wonach wahrscheinlich ein Theil des Crotonylenchlorids unter Mitwirkung des Alkohols so zersetzt wird, daſs der Alkoholrest OC_2H_5 an die Stelle des einen Chloratoms tritt. — Erhitzt man Crotonaldehyd mit etwa dem doppelten Gewicht Acetaldehyd und etwas Chlorzink 96 Stunden lang auf 100°, so erhält man beträchtliche Mengen höher siedender Pro-

ducte. Dieselben Körper finden sich natürlich auch in den höher siedenden Antheilen von der Darstellung des Crotonaldehyds aus Acetaldehyd. Werden die höher siedenden Producte anfangs mit Wasserdampf destillirt und dann wiederholt für sich rectificirt, so bleibt stets ein sehr schwer flüchtiger und sogar ein nicht mehr flüchtiger Rückstand. Durch fractionirte Destillation erhält man eine nicht ganz unbedeutende Menge eines bei etwa 172° siedenden Oels, dessen Zusammensetzung der Formel C_6H_8O zu entsprechen scheint. Es gelang nicht, durch Wasserentziehung daraus Benzol zu gewinnen. Beim Aufbewahren wird es dickflüssig. Setzt man kleine Mengen desselben längere Zeit der Luft aus, so bilden sich kleine Nadeln. Beim Kochen mit Wasser und Silberoxyd entsteht ein in kaltem Wasser schwer lösliches krystallisirbares Silbersalz, dessen Silbergehalt annähernd der Formel $C_6H_7AgO_2$ entspricht. Aus den höher siedenden Producten der Condensation wurde durch wiederholte Rectification ein noch höher siedendes Oel von annähernd constantem Siedepunkt abgeschieden, dessen Analyse Zahlen lieferte, welche mit den von der Formel $C_8H_{10}O$ geforderten annähernd übereinstimmten. Kekulé beobachtete ferner, daſs beim Erhitzen von *Valeraldehyd* mit Chlorzink ein bei etwa 190° siedender Aldehyd (1) entsteht, der bei der Oxydation mit Silberoxyd eine Säure $C_{10}H_{18}O_2$ liefert. Auch ein gemischtes Condensationsproduct hat Kekulé aus Valeraldehyd und Acetaldehyd dargestellt.

Condensationsproducte des Acetaldehyds.

Durch Einwirkung von Salzsäure auf Acetaldehyd erhielt A. Borodin (2) ein Condensationsproduct, welches dem von Wurtz (3) beschriebenen sehr ähnlich ist, aber bei der Destillation hauptsächlich nur Acetaldehyd liefert.

(1) Dieser Bericht S. 438 u. 451. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 481 (Corresp.). — (3) Dieser Bericht. S. 448.

Acetalderivate.

A. Pinner (1) untersuchte einige Derivate des Acetals. Leitet man Chlor in gekühltes Acetal ein und unterbricht die Operation, sobald das Gewicht (2) des Productes zeigt, dafs auf ein Mol. Acetal ein Mol. Chlor eingetreten ist, so erhält man eine Flüssigkeit, welche aus *Dichloracetal* und unangegriffenem Acetal besteht. *Monochloracetal* bildet sich dabei nur in aufserordentlich geringer Menge. — Läfst man Brom (1 Mol.) tropfenweise zu abgekühltem Acetal (1 Mol.) fliefsen, so erhält man ein fast ungefärbtes Product, das sofort nach beendigter Einwirkung mit Wasser gewaschen und mit Soda neutralisirt werden mufs, weil die entstandene Bromwasserstoffsäure, welche vollständig in dem Reactionsproduct gelöst bleibt, sehr energisch zersetzend auf das Bromacetal einwirkt, wobei Aldehyd, Aethylbromid und wahrscheinlich gebromte Aldehyde entstehen, von welchen sich das *Monobromacetal* $CH_2Br-CH(OC_2H_5)_2$ durch fractionirte Destillation trennen läfst. Es ist eine farblose, in reinem Zustande nicht unangenehm riechende Flüssigkeit, welche schwerer als Wasser und darin unlöslich ist. Es siedet bei 170° unter theilweiser Abspaltung von Bromwasserstoff und nimmt dabei einen stechenden Geruch an, der beim Waschen mit Natronlauge und Wasser verschwindet. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak wird es zersetzt, ohne die entsprechende Amidoverbindung zu liefern. — *Glycolacetal* $CH_2(OH)-CH(OC_2H_5)_2$ erhält man durch 12-stündiges Erhitzen von Bromacetal mit alkoholischer Kalilauge auf 160 bis 180°. Der Röhreninhalt wird mit Wasser versetzt, mit Aether ausgeschüttelt und der nach Verjagung des Aethers bleibende Rückstand abermals zur Zersetzung der letzten Reste unangegriffenen Bromacetals mit alkoholischer Kalilauge bei 160° digerirt und aus der Lösung in Alkohol durch Wasser und Aether

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 147. — (2) Die gebildete Salzsäure bleibt vollständig im Acetal zurück.

getrennt. Es ist eine farblose, bei 167⁰ unzersetzt siedende Flüssigkeit, deren Geruch an den des Acetals erinnert. Dampfdichte = 66·61. Durch concentrirte Schwefelsäure und gasförmige Salzsäure wird es schon bei gewöhnlicher Temperatur vollständig zerstört. Versuche, durch Erhitzen von Glycolacetal mit Eisessig den Glycolaldehyd (1) $CH_2(OH)$-CHO darzustellen, ergaben, dafs hierbei wohl in geringer Menge ein aldehydartiger Körper entsteht, aber es gelang nicht, denselben zu isoliren. — Wird Bromacetal mit concentrirter Natriumalkoholatlösung bei 160⁰ digerirt, so erhält man den *Glycolacetaläther* $CH_2(OC_2H_5)$-$CH(OC_2H_5)_2$. Auch hierbei ist es nothwendig, um die letzten Reste des Bromacetals zu zersetzen, die Digestion zum zweiten Male mit frischem Natriumalkoholat erfolgen zu lassen. Der Glycolacetaläther ist eine farblose, angenehm riechende, bei 164⁰ unzersetzt siedende Flüssigkeit, die in Wasser unlöslich ist und darauf schwimmt. Durch starke Säuren wird er vollkommen zerstört. — Beim Erhitzen von Dichloracetal mit Natriumalkoholat entsteht *Glyoxalacetal* $CH(OC_2H_5)_2$-$CH(OC_2H_5)_2$, das jedoch nicht ganz chlorfrei erhalten werden konnte, da das Chlor des Dichloracetals nur schwierig durch Oxäthyl ersetzt wird. Es ist eine farblose, bei ca. 180⁰ unzersetzt siedende, angenehm riechende, in Wasser unlösliche und darauf schwimmende Flüssigkeit. Durch starke Säuren wird es vollkommen zerstört.

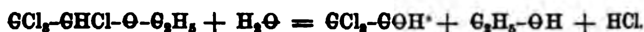
Acetalderivate.

Chloral.

G. Vogt und A. Wurtz (2) machten Mittheilung über die Bildung von Chloral. Wurtz (3) hatte beobachtet, dafs unter den von Ihm früher beschriebenen Bedingungen bei Einwirkung von Chlor auf Acetaldehyd Ace-

(1) Ein Gemenge von glycols. und ameisens. Calcium verkohlt beim Erhitzen gröfstentheils. — (2) Compt. rend. **74**, 777; Zeitschr. Chem. 1871, 679; Chem. Centr. 1872, 250. — (3) Jahresber. f. 1857, 345; f. 1870, 605. Letztere Abhandlung findet sich auch in Ann. chim. phys. [4] **25**, 554.

Chloral. tylchlorid, aber kein Chloral gebildet wird. Es liefs sich vermuthen, dafs das Chlor auf die Methylgruppe einwirken würde, wenn man die Gruppe CHO durch Fixation anderer Elemente sättigte. Vogt und Wurtz leiteten daher in die mit etwas Jod versetzte Verbindung $CH_3\text{-}CH\begin{cases}O\text{-}C_2H_5\\ Cl\end{cases}$, welche früher von Frapolli und Wurtz (1) durch Einleiten von Chlorwasserstoff in ein Gemenge von Aldehyd und Alkohol erhalten wurde, Chlor ein. Dabei entstand *Tetrachloräther*, $CCl_3\text{-}CHCl\text{-}O\text{-}C_2H_5$ (2), der durch Digestion mit Phosphorsuperchlorid in der Wärme gereinigt wurde. Siedep. 183 bis 188°; spec. Gew. bei 0° = 1·426. Erhitzt man ihn mit Wasser in geschlossenen Gefäfsen kurze Zeit auf 100°, so zerfällt er leicht in Chloral, Alkohol und Salzsäure (resp. Aethylchlorid):



$$CCl_3\text{-}CHCl\text{-}O\text{-}C_2H_5 + H_2O = CCl_3\text{-}COH + C_2H_5\text{-}OH + HCl$$

Bei mehrtägigem Erhitzen mit Alkohol im Wasserbade liefert der Tetrachloräther neben Salzsäure *Trichloracetal*:



$$CCl_3\text{-}CHCl\text{-}O\text{-}C_2H_5 + C_2H_5\text{-}OH = CCl_3\text{-}CH(OC_2H_5)_2 + HCl$$

Wird der Tetrachloräther mit Schwefelsäure destillirt, so entsteht Aethylchlorid und Chloral. Aus dem Mitgetheilten schliefsen Vogt und Wurtz, dafs bei der Darstellung des Chlorals durch Einwirkung von Chlor auf Alkohol der zuerst entstehende Aldehyd durch die gebildete Salzsäure und den Alkohol nach der Gleichung:



$$CH_3\text{-}CHO + C_2H_5\text{-}OH + HCl = CH_3\text{-}CH\begin{cases}O\text{-}C_2H_5\\ Cl\end{cases} + H_2O$$

in die Verbindung $CH_3\text{-}CH\begin{cases}O\text{-}C_2H_5\\ Cl\end{cases}$ übergehe, diese dann durch die weitere Einwirkung des Chlors in Tetrachloräther übergeführt werde und dieser durch die Wirkung des im angewandten Alkohol vorhandene

(1) Jahresber. f. 1858, 290. — (2) Malaguti, Ann. Chem. Pharm. 32, 17; Henry, Jahresber. f. 1871, 513.

oder bei der Reaction gebildeten Wassers Chloral, durch die Einwirkung des Alkohols aber Trichloracetal liefere. Dieses Trichloracetal, welches von Lieben (1) unter den Producten der Einwirkung des Chlors auf Alkohol nachgewiesen wurde, spielt bei der Chloralbereitung insofern eine Rolle, als es bei Behandlung mit Schwefelsäure Chloral liefert. Vogt und Wurtz haben ferner untersucht, ob sich nicht auch die Verbindung $CH_3\text{-}CH\left\{\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix}\right.$, deren Bildung beim Vermischen von Aldehyd mit Salzsäure zu erwarten war, zur Darstellung von Chloral eigne. Es wurde reiner abgekühlter Aldehyd mit Eiswasser im Verhältnifs der Molekulargewichte vermischt und vorsichtig mit ungefähr dem gleichen Gewicht mäfsig concentrirter und auf — 10° abgekühlter Salzsäure versetzt. In die farblose oder sehr schwach gelb gefärbte Mischung wurde zuerst unter guter Abkühlung, nach einigen Stunden unter gelindem Erwärmen Chlor eingeleitet und das sich Verflüchtigende in einer Vorlage condensirt. Sobald die Temperatur auf 100°, stieg sammelte sich in der Vorlage ein dickes zähes Liquidum an, von dem man etwa eine dem angewandten Aldehyd gleiche Menge erhält. Dasselbe ist ein Gemenge von Chloralhydrat mit dem Hydrat des Dichloraldehyds. Es destillirt fast vollständig unter 105° und liefert beim Erhitzen mit Schwefelsäure Chloral und *Dichloraldehyd*. Wird das Gemenge mit Kalilauge behandelt, so liefert das Chloral Chloroform, der Dichloraldehyd eine in Wasser lösliche Säure, die mit basisch essigs. Blei einen reichlichen Niederschlag giebt. In der angegebenen Weise verläuft die Reaction jedoch nur, wenn man die erwähnten Vorsichtsmafsregeln beobachtet. Läfst man die Mischung von Aldehyd mit Salzsäure sich erwärmen, so bräunt sich die Masse unter Zersetzung einer gröfseren Menge von

Chloral.

(1) Jahresber. f. 1857, 436.

Chloral. Aldehyd. Beim Einleiten von Chlor entfärbt sich das braun gewordene Gemisch, aber die klebrige Flüssigkeit, welche auch hierbei übergeht, tritt nur in geringerer Menge auf. Unter den auf diese Weise entstehenden Producten wurde *Crotonchloral* nachgewiesen. — Da die Erwärmung, die beim Vermischen von Aldehyd mit Wasser eintritt, auf die Entstehung der Verbindung $CH_3-CH\begin{cases}\Theta H\\ \Theta H\end{cases}$ hinweist und diese möglicherweise bei Behandlung mit Chlor zur Bildung von Chloral Veranlassung geben konnte, haben Vogt und Wurtz ein Gemenge von 50 g Aldehyd mit 150 g Wasser zuerst 6 Stunden lang bei — 10°, dann 2 Tage lang im Wasserbade mit Chlor behandelt. In der Vorlage sammelten sich 40 g des klebrigen Gemenges von Chloralhydrat und dem Hydrat des Dichloraldehyds. Bei diesem Versuche waren demnach die Bedingungen ähnlich wie bei dem im Jahresber. f. 1871, S. 506 beschriebenen Versuch von Pinner, nur wurde bei letzterem zur Vermeidung von Polymerisirung die entstehende Salzsäure durch Zusatz von Marmor gebunden. Obiger Versuch beweist, dafs die Salzsäure die Bildung des Chlorals nicht verhindert, sondern eher begünstigt. Bei Wiederholung des von Pinner beschriebenen Versuchs beobachteten Vogt und Wurtz, dafs bei der ersten Einwirkung des Chlors etwas Paraldehyd und im Verlauf der Reaction auch das Gemenge von Di- und Trichloraldehydhydrat entsteht.

R. Buchheim (1) weist nach, dafs Er schon im Jahre 1861 die schlaferregende Wirkung des Chlorals entdeckt habe.

Chloralhydrat. Nach P. Groth (2) krystallisirt das Chloralhydrat monoklin. Comb.: 0P . ∞P. Es ist der Winkel von ∞P : ∞P = 113°10′; 0P : ∞P = 101°26′. Spaltbarkeit nach

(1) Archiv für pathologische Anatomie und für klinische Medicin 56, Heft 1. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 676.

0P vollkommen. Die Symmetrieebene ist die optische Axenebene. Chloralhydrat.

Nach T. L. Phipson (1) sinkt bei raschem Mischen von 1 Pfund Chloralhydrat mit $^1/_2$ Pfund Wasser die Temperatur auf einige Grade unter 0. Das Chloralhydrat krystallisirt monoklin. Auf Wasser rotiren Fragmente von Chloralhydratkrystallen ähnlich wie Campher.

Nach E. Jacobsen (2) schützt Chloralhydrat ($^1/_2$ Proc.) eine Lösung von getrocknetem Eieralbumin in Wasser (gleiche Theile) auf lange Zeit vor Fäulnifs.

Chloralhydrat gegen Glycerin.

Erhitzt man, nach H. Byasson (3), Chloralhydrat mit dem fünffachen Gewicht syrupförmigen Glycerins, so destillirt Chloroform, Ameisensäure, Ameisensäureallyläther (Siedep. 83 bis 85°, spec. Gew. = 0·934) (4), Salzsäure, Chloralhydrat und Wasser über. Bei 230° bräunt sich das Glycerin und mufs die Operation unterbrochen werden. Bei Anwendung von wasserhaltigem Glycerin destillirt das Chloralhydrat gröfstentheils unverändert über.

Chloralhydrat gegen Schwefelammonium.

J. Walz (5) hat Versuche über das Verhalten des Chloralhydrats gegen Schwefelammonium mitgetheilt. Versetzt man eine Lösung von reinem Chloralhydrat mit Schwefelammonium, so färbt sich die Flüssigkeit roth, dann rasch braun, wird dick und setzt allmählich eine klebrige, schmutzigbraune Substanz ab. Wird dagegen bald nach Beginn der Reaction mit Salzsäure angesäuert, so erhält man einen mit Schwefel gemengten graubraunen flockigen Niederschlag, der nach dem Trocknen über Schwefelsäure ein körniges Pulver bildet. Das Filtrat von diesem Niederschlag besitzt einen angenehmen Geruch und setzt beim Stehen einen orange- oder dunkelgelben Niederschlag ab (6).

(1) Chem. News 25, 257. — (2) N. Arch. Pharm. [2] 149, 127. — (3) Compt. rend. 75, 1628. — (4) Jahresber. f. 1868, 450. — (5) Chem. News 25, 37. — (6) Ein aus einer amerikanischen Fabrik bezogenes unreines Chloralhydrat verhielt sich gegen Schwefelammonium anders. Seine wässerige mit etwas Ammoniak versetzte Lösung nahm

Sulfoderivate des Chlorals.

H. Byasson (1) hat das *Chloralsulfhydrat* $C_2HCl_3\Theta, H_2S$ durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Chloral dargestellt. Die Reaction geht unter Wärmeentwickelung vor sich. Das Chloralsulfhydrat krystallisirt beim Verdunsten seiner Lösung in Aether, Alkohol oder Chloroform in weifsen, rhomboïdalen Blättchen oder graden vierseitigen Prismen. Es besitzt einen sehr unangenehmen Geruch und einen eigenthümlichen, an Chloralhydrat erinnernden Geschmack. Es schmilzt bei 77° und siedet unter einem Druck von 738·5 mm bei 123°. Es ist in allen Verhältnissen in Alkohol, Aether und Chloroform löslich. Mit Wasser zersetzt es sich langsam unter Abscheidung von Schwefel und Bildung von Schwefelwasserstoff, Chlorwasserstoff und Chloralhydrat. Daneben entsteht noch eine kleine Menge eines flüssigen Körpers, der die Eigenschaften des Vierfach-Chlorkohlenstoffs besitzt. Alkalien zersetzen es im Sinne der Gleichung :



$$C_2HCl_3\Theta, H_2S + 2\,KH\Theta = CHCl_3 + CH\Theta_2 . K + KHS + H_2\Theta.$$

Concentrirte Salpetersäure oxydirt das Chloralsulfhydrat zu Trichloressigsäure und Schwefelsäure. Concentrirte Schwefelsäure wirkt in der Kälte nicht ein, aber beim Erhitzen bildet sich unter Entwickelung von Schwefelwasser-

auf Zusatz von Schwefelammonium eine röthlichbraune Farbe an und gab einen reichlichen gelben Niederschlag. Derselbe bildete nach dem Auswaschen und Trocknen über Schwefelsäure ein hellgelbes unfühlbares Pulver, wurde beim Reiben elektrisch, löste sich nicht in verdünnten Säuren, Alkalien und Schwefelalkalien, war wenig löslich in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Terpentinöl, wurde durch kochenden Alkohol unter Bildung von Schwefel zersetzt, löste sich in concentrirter Schwefelsäure und wurde daraus durch Wasser unverändert wieder gefällt. Aus der Lösung in Chloroform erhält man dieses Product in gelben Krusten. Salpetersäure oxydirte es heftig, indem dabei ein flüchtiges, stechend riechendes, die Augen stark reizendes Oel entstand. Beim Erhitzen zersetzt es sich unter Abscheidung von Kohle und Bildung eines unangenehm riechenden gelben Oeles. Walz weist darauf hin, dafs das Verhalten des Chloralhydrates gegen Schwefelammonium zur Prüfung desselben benutzt werden könne. — (1) Compt. rend. 74, 1290.

stoff und schwefliger Säure und Abscheidung von Schwefel Chloral.

E. Hagemann (1) erhielt bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf in Aether gelöstes wasserfreies Chloral neben anderen Schwefel enthaltenden Körpern die Verbindung $[\mathrm{CCl_3{-}CH(OH)}]_2\mathrm{S}$. Dieselbe ist in Wasser unlöslich und zersetzt sich beim Erwärmen damit unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff. In Alkohol und in Aether ist sie löslich und krystallisirt daraus in dünnen weifsen Krystallblättchen, welche einen widerlichen, dem Mercaptan ähnlichen Geruch besitzen.

C. Bischoff und A. Pinner (2), sowie E. Hagemann (3) stellten das Chloralcyanhydrat $\mathrm{CCl_3{-}CH}\langle{}^{\mathrm{OH}}_{\mathrm{CN}}$ dar. Bischoff und Pinner erhielten es durch Digeriren von Chloral mit starker wässeriger Blausäure am Rückflufskühler und Eindampfen der klaren Flüssigkeit zum dünnen Syrup. Beim Stehen im Vacuum erstarrt derselbe zu einer blumenkohlartigen Krystallmasse farbloser Prismen von bitterem Geschmack. In Wasser, Aether und Alkohol ist es leicht löslich. Mit Kali liefert es Chloroform, Ameisensäure und Blausäure. Beim Erhitzen mit Salzsäure entsteht *Trichlormilchsäure* $\mathrm{CCl_3{-}CH}\langle{}^{\mathrm{OH}}_{\mathrm{CO_2H}}$ (4), welche in sternförmig verwachsenen Prismen krystallisirt. Zur Darstellung von Cloralcyanhydrat erhitzte Hagemann Chloralhydrat mit fast wasserfreier Blausäure in zugeschmolzenen Röhren 3 bis 4 Stunden lang auf 120 bis 130°. Beim Erkalten des Röhreninhalts auf einige Grade über 0° krystallisirt das Chloralcyanhydrat in zolllangen farblosen Prismen aus. Durch Umkrystallisiren aus Wasser oder besser Schwefelkohlenstoff erhält man es rein in dünnen rhom-

Chloralcyanhydrat.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 154. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 113. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 151. — (4) Jahresber. f. 1858, 294 Anm. (1).

Chloralcyanhydrat. bischen Tafeln, die in Benzol leicht löslich sind. Es schmilzt bei 58 bis 59°, erstarrt bei 57·5 bis 58°, sublimirt fast unzersetzt, fängt bei 120° unter theilweiser Spaltung an zu sieden, destillirt gröfstentheils zwischen 140 und 145° über, und zersetzt sich gegen Ende der Destillation unter Bräunung. In trockener Luft ist es sehr beständig; in feuchter zieht es etwas Wasser an. Bei Einwirkung von kohlens., phosphors. und bors. Natrium zersetzt es sich wie mit Kali in Chloroform, Ameisensäure und Blausäure. Wässerige Lösungen des Chloralcyanhydrats halten sich bei Zimmertemperatur wochenlang unzersetzt, aber beim Erhitzen tritt eine theilweise Spaltung ein unter Auftreten eines starken Blausäuregeruches. Die wässerige Lösung wird durch salpeters. Silber in der Kälte nicht gefällt, erst beim Kochen entsteht langsam ein Niederschlag von Cyansilber. Aus concentrirter wässeriger Lösung wird das Chloralcyanhydrat durch concentrirte Schwefelsäure in Oeltropfen gefällt, die langsam erstarren. Auch durch rauchende Salzsäure wird es anfangs unverändert in Oeltropfen gefällt. Beim Erwärmen von Chloralcyanhydrat mit Salpetersäure entsteht wahrscheinlich das Cyanür der Trichloressigsäure.

Chloral gegen Cyansäure. C. Bischoff (1) untersuchte das Verhalten des Chlorals gegen Cyansäure. Leitet man Cyansäuredampf in Chloral, das man möglichst vor Berührung mit feuchter Luft schützt, so gesteht zuweilen ohne merkliche Gasentwickelung im Augenblicke der Sättigung das Gemisch zu einer festen weifsen Masse, oder es tritt bei einem gewissen Grade der Sättigung eine geringe Gasentwickelung ein, die plötzlich heftig wird, wobei das vorher dickflüssige Product zu einer glasigen Masse erstarrt. Bei einer Operation trat während des Einleitens gar keine Einwirkung ein und erst nach einigen Tagen bildete sich eine glasige, zum Theil durch Gasblasen aufgeblähte Masse. Bei diesen

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 86.

Versuchen entstand stets derselbe Körper. Kocht man das Reactionsproduct mit mäfsig starker Salzsäure, so entweicht Chloraldampf und Kohlensäure und man erhält ein körniges weifses Pulver von der Zusammensetzung $C_5H_8Cl_6N\Theta_3$, das in Salzsäure und in Wasser vollkommen unlöslich ist (1). Es löst sich mäfsig in kaltem, leicht in heifsem Alkohol, noch leichter in Aether, aus dem es bei langsamem Verdunsten in mikroskopischen, zu Kugeln vereinigten Prismen sich ausscheidet. Aus der heifsen alkoholischen Lösung fällt es Wasser als amorphen Niederschlag. Es schmilzt bei 167 bis 170°, indem es theilweise in Chloral und Cyansäure zerfällt. Beim Kochen mit Kalilauge entsteht Chloroform, Ameisensäure, Ammoniak und Kohlensäure. In alkoholischem Ammoniak löst sich der Körper leicht auf und nach Entfernung des überschüssigen Ammoniaks fällt salpeters. Silber aus dieser Lösung cyans. Silber, während die hiervon abfiltrirte Lösung nach einiger Zeit einen Silberspiegel abscheidet. Ohne Zusatz von Ammoniak giebt die alkoholische Auflösung dieses Körpers keinen Niederschlag mit salpeters. Silber. Ammoniak (auch wässeriges, wenn auch schwer) zerlegt ihn demnach in seine Componenten. Chloral gegen Cyansäure.

Ed. Linnemann (2) machte Mittheilung über den Propionsäurealdehyd. Zur Darstellung desselben wurde ein Gemisch gleicher Moleküle von propions. und ameisens. Calcium in Mengen von 10 bis 15 g aus kurzen, nur mehrere Zoll langen Verbrennungsröhren im Gasofen bei so niedrig regulirter Temperatur, dafs nur eben Zersetzung stattfand, destillirt. Das Destillat wurde mit Potasche ent- Propionsäurealdehyd.

(1) Die Salzsäure enthält aufser Salmiak in sehr geringer Menge noch zwei krystallisirbare Körper, welche durch Verdampfen der Salzsäure und Ausziehen des Rückstandes mit Aetheralkohol erhalten werden. Der eine krystallisirt in rhombischen in Wasser löslichen, der andere in zu gelben Kugeln zusammengehäuften Prismen. Letzterer war in Wasser fast unlöslich und gab in ammoniakalischer Lösung mit salpeters. Silber einen Niederschlag. — (2) Ann. Chem. Pharm. **161**, 21.

Propionsäurealdehyd.

wässert und fractionirt. 100 g Propionsäure liefern im Mittel 14 g Propionsäurealdehyd vom Siedep. 41 bis 55°. Er ist eine farblose, leicht bewegliche, äufserst rasch verdunstende Flüssigkeit, die erstickend und ausgesprochen nach Aldehyd riecht. Bei 20° erfordert er 5 Volumtheile Wasser zur Lösung. Der corr. und auf 760 mm reducirte Siedep. liegt bei 48·77°. Spec. Gew. = 0·8074 bei 21°. Er löst sich unter beträchtlicher Erwärmung in einer concentrirten Lösung von saurem schwefligs. Natrium auf. Aus dieser Lösung, welche in verschlossenen Gefäfsen nicht verdirbt, wird er nur durch Soda gänzlich unverändert wieder abgeschieden. Potasche in verdünnterer Lösung bräunt und zersetzt den Aldehyd bereits beträchtlich. Aus der concentrirten wässerigen Lösung läfst er sich dagegen durch Potasche, wenn man jede Erhitzung vermeidet, abscheiden und auch trocknen, indem er dabei kaum verändert wird. Kohlens. Calcium wirkt erst beim Kochen auf die Verbindung des Aldehyds ein, dabei wird indessen keine Spur von Aldehyd frei. Beim Neutralisiren mit Aetzkalilösung bis zur schwach alkalischen Reaction tritt auch selbst bei Vermeidung der geringsten Erwärmung keine Spur von Aldehyd auf. Das Oel, welches sich unter diesen Umständen abscheidet, fängt nach dem Entwässern mit Potasche erst bei 120° reichlich zu sieden an und die Hauptmenge geht von da bis 125° über. Es erklärt diefs die frühere irrige Angabe von Linnemann und Siersch (1), dafs unter den Producten der trockenen Destillation eines Gemenges von propions. und ameisens. Calcium Propionsäurealdehyd nicht vorhanden sei.

Isobutylaldehyd.

Ed. Linnemann und V. v. Zotta (2) erhielten Isobutylaldehyd, indem Sie ein Gemenge von 2 Mol. isobutters. Calcium (3) mit 3 Mol. ameisens. Calcium in Portio-

(1) Jahresber. f. 1867, 533. — (2) Ann. Chem. Pharm. 162, 10. — (3) Die hierzu verwandte Isobuttersäure war durch Oxydation von Isobutylalkohol dargestellt. Vgl. diesen Bericht : Säuren der Fettreihe.

nen von 10 bis 12 g aus kurzen Stücken von Verbrennungsröhren bei möglichst niedriger Temperatur destillirten. und das mit Potasche getrocknete Rohproduct fractionirten. Aus 100 g isobutters. Calcium erhält man 16 g nahezu reinen Aldehyd. Er ist eine farblose, leicht bewegliche, stark aldehydartig riechende Flüssigkeit vom spec. Gew. = 0·803 bei 20°. Der corr. und auf 760 mm reduc. Siedep. liegt bei 60 bis 62°. Bei 20° erfordert 1 cbcm Aldehyd 9 cbcm Wasser zur Lösung. Aus seiner krystallinischen *Natriumdisulfitverbindung* wird er selbst durch Kali unzersetzt abgeschieden, ist also sehr beständig. Durch Silberoxyd wird er leicht oxydirt.

Isobutylaldehyd.

A. Pfeiffer (1) empfiehlt zur Darstellung von Isobutylaldehyd folgendes Verfahren : 100 g Isobutylalkohol werden mit $^3/_4$ l Wasser gemengt in eine tubulirte Retorte gegeben und mit einer Lösung von 95 g Chromsäure (2) versetzt, welcher man etwa 90 cbcm concentrirte Schwefelsäure beimengt. Die Reaction wird durch gelindes Erwärmen eingeleitet. Aus dem überdestillirenden Gemenge von Isobutylaldehyd und Isobuttersäureïsobutyläther läfst sich ersterer durch Destillation aus dem Wasserbade, Schütteln mit einer Lösung von saurem schwefligs. Natrium und Vermischen der getrockneten Natriumdisulfitverbindung mit Natriumcarbonat isoliren. Der so erhaltene Isobutylaldehyd siedet nach dem Trocknen mit Chlorcalcium constant bei 61°. Dampfdichte = 34·9. Mit Ammoniak geht er eine schwer krystallisirende Verbindung ein. Beim Erhitzen mit Kalilauge liefert er eine gelbe, gröfstentheils bei 145 bis 155° siedende Flüssigkeit von eigenthümlich aromatischem Geruch. Bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff entsteht ein unangenehm zwiebelartig riechendes Oel, welches mit Wasserdämpfen übergeht und nur schwer

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 699. — (2) Bei Anwendung von Kaliumdichromat und Schwefelsäure erhält man erhebliche Mengen von Isobuttersäure und wenig Isobutylaldehyd.

Isobutylaldehyd. von Wasser befreit werden kann. *Isobutyraldin* $C_{12}H_{25}NS_{2}$ erhält man beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die wässerige Lösung von Isobutylaldehydammoniak als amorphe Masse, welche durch wiederholtes Aufnehmen in Aether und langsames Verdunsten desselben in gut ausgebildete Krystalle übergeht, die in Wasser und in Alkohol löslich sind. Durch Quecksilberchlorid wird daraus eine mikrokrystallinische Quecksilberverbindung gefällt. *Carboïsobutyraldin* $C_{9}H_{18}N_{2}S_{2}$ entsteht beim Schütteln des Isobutylaldehyds mit Schwefelkohlenstoff und concentrirtem Ammoniak. Es bildet farblose Prismen, welche sich in Alkohol und in Aether leicht lösen, in Wasser dagegen unlöslich sind. Schmelzp. 91°. — Bei Behandlung des Isobutylaldehyds mit Blausäure und Salzsäure entsteht eine Amidosäure, welche mit der von Clark und Fittig (1) beschriebenen *Amidovaleriansäure* identisch zu sein scheint.

Paraïsobutylaldehyd. Leitet man, nach G. A. Barbaglia (2), in reinen Isobutylaldehyd vom Siedep. 61 bis 62° unter Abkühlung langsam Chlor ein, so scheidet sich nach etwa einer Viertelstunde Paraïsobutylaldehyd $C_{12}H_{24}O_{3} = 3\,C_{4}H_{8}O$ aus. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bildet er feine seideglänzende Nadeln, welche in Wasser unlöslich, in Alkohol, noch mehr in Aether löslich sind. Er schmilzt bei 59 bis 60°, erstarrt bei 50 bis 51°, destillirt mit Wasserdämpfen und sublimirt leicht ohne Zersetzung. Die auf Wasserstoff = 1 bezogene Dampfdichte wurde zu 105·55 und 103·76 gefund. (ber. 108). Bei zwei Operationen, zu denen ein dem Siedepunkt nach reiner Isobutylaldehyd verwandt wurde, welcher allerdings nicht, wie der zu den anderen Versuchen benutzte, in die Natriumdisulfitverbindung übergeführt worden war, bildete sich dieser Paraïsobutylaldehyd nicht.

Aldol. Ad. Wurtz (3) hat durch Behandlung von Acet-

(1) Jahresber. f. 1865, 319; f. 1866, 318. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 1052. — (3) Compt. rend. 74, 1361; Bull. soc. chim. [2] 17, 436; J. pr. Chem. [2] 5, 457.

aldehyd mit wässeriger Salzsäure eine Verbindung von der Formel $C_4H_8O_2 = CH_3\text{-}CH(OH)\text{-}CH_2\text{-}CHO$ erhalten, die Er Aldehydalkohol oder Aldol nennt. Zur Darstellung desselben mischt man 1 Th. Aldehyd mit mindestens 1 Th. Wasser von 0°, stellt das Gemenge in eine Kältemischung und fügt allmählich 2 Th. auf — 10° abgekühlte Salzsäure von 21° Baumé zu. Bei sehr niederer Temperatur färbt die Flüssigkeit sich nicht und erstarrt zuweilen zu einer Krystallmasse von Paraldehyd (1). Ueber 0° wird sie wieder flüssig und färbt sich nach und nach beim Stehen. Hat die gelbe Flüssigkeit den Geruch nach Aldehyd und Paraldehyd beinahe verloren, so neutralisirt man mit Krystallen von Soda und schüttelt mit Aether aus, der beim Abdestilliren einen schwach gefärbten Syrup hinterläfst. Beim Destilliren desselben im Vacuum geht bei 20 mm Quecksilberdruck zwischen 90 und 105° das Aldol als Flüssigkeit über, die beim Erkalten eine syrupartige Consistenz annimmt und bei 0° so zähe ist, dafs man das Gefäfs umdrehen kann, ohne dafs das Aldol ausfliefst. Ist es beim Erwärmen flüssig geworden, so dauert es nach dem Erkalten einige Stunden, bis es in den früheren Zustand zurückkehrt. Spec. Gew. = 1·1208 bei 0°; 1·1094 bei 16°; 1·0819 bei 49·6°. Der Brechungsindex für gelbes Licht ist 1·458, für rothes 1·455. Es besitzt einen starken aromatischen bitteren Geschmack. Es ist in allen Verhältnissen in Wasser und Alkohol löslich. Beim Erhitzen auf 135° beginnt es, sich in Crotonaldehyd und Wasser zu zersetzen. Erhitzt man schnell, so schreitet die begonnene Zersetzung auch ohne weitere Wärmezufuhr von selbst mit knisterndem Geräusch fort. Das Aldol reducirt energisch ammoniakalische Silberlösung unter Bildung eines Silberspiegels. Ebenso reducirt es alkalische Kupferlösung. Erhitzt man das Aldol mit Eis- Aldol.

(1) Wurtz hat durch besondere Versuche constatirt, dafs eine Mischung von Paraldehyd und Salzsäure ebenfalls Aldol liefert.

Aldol. essig, so zerfällt es in Crotonaldehyd und Wasser. Bei mehrtägigem Erhitzen im Wasserbade mit dem dreifachen Gewicht Essigsäureanhydrid entstehen zwei Acetate. Man fällt mit Wasser und fractionirt im Vacuum. Das bei 100 bis 110° übergehende *Acetat* $\text{Ɵ}_4H_7\text{Ɵ}(\text{Ɵ}_2H_3\text{Ɵ}_2)$ ist eine farblose neutrale, in Wasser unlösliche, in Alkohol lösliche Flüssigkeit, die beim Kochen mit Wasser unter Bildung von Essigsäure sich löst. Beim Erhitzen mit Barytwasser auf 100° entsteht essigs. Baryum, indem sich gelbe harzige Flocken ausscheiden. Das *Diacetat* $\text{Ɵ}_4H_6(\text{Ɵ}_2H_3\text{Ɵ}_2)_2$ destillirt bei 150 bis 160°. Es ist eine dicke gelbliche Flüssigkeit, die sich nicht in Wasser löst und beim Erwärmen damit Essigsäure abgiebt. Gegen Barytwasser verhält es sich wie das erste Acetat. Salpetersäure wirkt heftig auf Aldol ein. Unter den Reactionsproducten wurden Acetaldehyd, Crotonaldehyd und Oxalsäure aufgefunden. Durch Behandlung mit Wasser und Natriumamalgam liefert das Aldol ein dickflüssiges, von 190 bis 300° siedendes Product, das sich aus der wässerigen Lösung durch Aether ausziehen läſst. Mit concentrirter Jodwasserstoffsäure erwärmt sich Aldol und setzt Flocken ab, welche bald in eine dicke, sehr veränderliche, sich bräunende Flüssigkeit übergehen. Bei Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Aldol scheint die Verbindung $\text{Ɵ}_4H_7Cl_3$ zu entstehen. Dieselbe konnte nicht gereinigt werden, da sie nicht unzersetzt flüchtig ist. — Läſst man bei der Darstellung des Aldols das Gemisch von Salzsäure und Acetaldehyd längere Zeit stehen, so bildet sich das *Anhydrid des Aldols* $(\text{Ɵ}_4H_7\text{Ɵ})_2\text{Ɵ}$, das man durch Neutralisiren mit Soda, Ausschütteln mit Aether und Verdunsten desselben als Syrup erhält, der beim Stehen krystallinisch erstarrt. Man preſst ab und destillirt im Vacuum. Unter 20 mm Druck geht das Anhydrid bei 137° als farblose dicke Flüssigkeit über, die in hohem Grade die Erscheinung von Ueberschmelzung zeigt. Es ist in Alkohol und Aether löslich, wenig löslich in kaltem, leichter in siedendem Wasser. Diese Lösung

setzt beim Erkalten Krystalle ab, die bei 155° schmelzen. Es reducirt ammoniakalische Silberlösung und alkalische Kupferlösung. — H. Kolbe (1) knüpft an diese Abhandlung Bemerkungen, bezüglich deren wir auf das Original verweisen. Wir erwähnen nur, dafs Kolbe das Aldol als *Oxybuttersäurealdehyd* bezeichnet.

A. Borodin (2) machte Mittheilung über Derivate des Valeraldehyds. Schon früher hat Borodin (3) gezeigt, dafs sich bei der Einwirkung von Natrium auf Valeraldehyd kein Natriumvaleraldehyd bildet, sondern Valeriansäure, Amylalkohol, ein Alkohol $C_{10}H_{22}\Theta$ und ein Condensationsproduct $C_{10}H_{18}\Theta$ entsteht. Weitere Untersuchungen weisen noch die Säure $C_{10}H_{18}\Theta_2$ und das Condensationsproduct $C_{20}H_{38}\Theta_3$ nach. Alle die früher beschriebenen Körper sind nur die Endproducte der Einwirkung des Natriums. Die erste Wirkung des Natriums auf Valeraldehyd ruft eine Condensation hervor, wobei Aetznatron gebildet wird. Die weitere Reaction beruht auf der Wirkung des Aetznatrons und des Wasserstoffs im status nascendi. Die Zwischenproducte sind : 1) Ein *polymerer Valeraldehyd* $n(C_5H_{10}\Theta)$. Derselbe bildet eine dicke Flüssigkeit, die leichter als Wasser ist und sich mit saurem schwefligs. Natrium nicht verbindet. Bei der Destillation geht er in Valeraldehyd über. In reinem Zustande wird dieser Körper durch Einwirkung von festem Kali auf Valeraldehyd bei 0° erhalten. 2) Ein *Condensationsproduct* $C_{20}H_{38}\Theta_3$. Dasselbe ist eine ölige Flüssigkeit, die unzersetzt bei 260 bis 290° siedet. Spec. Gew. = 0·900 bis 0·8950. Es verbindet sich nicht mit saurem schwefligs. Natrium. Beim Erhitzen mit Alkalien liefert es Valeriansäure, Amylalkohol und etwas Valeraldehyd. 3) Das *Condensationsproduct* $C_{10}H_{18}\Theta$, welches auch von Kekulé (4) und von Riban (5) beobachtet

Valeraldehyd, Condensation.

(1) J. pr. Chem. [2] 5, 465. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 480 (Corresp.). — (3) Jahresber. f. 1864, 337. — (4) Dieser Bericht S. 435. — (5) Dieser Bericht S. 433.

wurde. Es ist ein Aldehyd, der sich mit saurem schwefligs. Natrium verbindet, und bildet eine ölartige, bei 195° siedende Flüssigkeit von starkem aromatischem Geruch. Spec. Gew. = 0·862 bei 0° und 0·848 bei 20°. Bei der Oxydation liefert er die von Borodin (1) beschriebene Isocaprinsäure. Das Product $C_{20}H_{38}O_3$ entsteht aus dem polymeren Valeraldehyd durch Elimination von Wasser, der Amylalkohol und die Valeriansäure aus dem ersten Product durch Einwirkung von Aetznatron. Der Alkohol $C_{10}H_{22}O$ entsteht durch Wasserstoffaddition aus dem Aldehyd $C_{10}H_{18}O$. Das hochsiedende Product $nC_{10}H_{18}O$ entsteht durch Polymerisirung von $C_{10}H_{18}O$. Durch Einwirkung hoher Temperatur (2), Alkalien, Chlorzink, Salzsäure u. s. w. auf Valeraldehyd entstehen dieselben Producte.

Oenanthaldehyd. A. Borodin (3) erhielt durch Einwirkung von festem Aetzkali auf Oenanthaldehyd in der Kälte zwei polymere Oenanthaldehyde, von denen der eine krystallisirt, der andere ölförmig ist. Beide geben bei der Destillation Oenanthaldehyd und weitere Condensationsproducte unter Wasserabspaltung.

Aldehyde der Naphtoësäuren. J. Battershall (4) berichtigt Seine (5) früheren Angaben über den Naphtoësäurealdehyd. Er beobachtete, daſs beim Destilliren einer Mischung des Calciumsalzes von ganz reiner (6) Naphtoësäure mit ameisens. Calcium groſse Mengen von Naphtalin aber kein Aldehyd oder nur sehr geringe Spuren desselben entstehen. Wird reines isonaphtoës. Calcium in derselben Weise behandelt, so entsteht auch Naphtalin, aber daneben erhält man eine ziemlich reichliche Menge des Isonaphtoësäurealdehyds. Derselbe wurde in die Natriumdisulfitverbindung übergeführt und

(1) Jahresber. f. 1870, 680. — (2) Jahresber. f. 1869, 506. (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 481 (Corresp.). — (4) Zeitschr. Ch. 1871, 673. — (5) Jahresber. f. 1871, 521. — (6) Die Trennung d. isomeren Naphtoësäuren gelingt durch die Calciumsalze noch leicht als die der isomeren Naphtalinsulfosäuren.

diese mit einer verdünnten Lösung von kohlens. Natrium destillirt. Dabei erstarrte der mit Wasserdämpfen sich verflüchtigende *Isonaphtoësäurealdehyd* schon im Kühler. Er ist in kaltem Wasser so gut wie unlöslich, in siedendem etwas, in Alkohol und in Aether sehr leicht löslich. Er bildet dünne glänzende Blättchen, die bei 59·5° schmelzen. Durch übermangans. Kalium wird er unter Abscheidung von Manganhydroxyd in Isonaphtoësäure übergeführt. Concentrirte Salpetersäure löst ihn bei gelindem Erwärmen leicht unter Bildung einer krystallinischen nicht sauren Nitroverbindung, welche sich auf Zusatz von Wasser abscheidet. Wasserstoff im status nascendi verwandelt ihn in nicht krystallisirende, schwer zu reinigende Verbindungen. Auffällig ist, dafs die Naphtoësäure, wenn sie noch mit einer verhältnifsmäfsig kleinen Menge von Isonaphtoësäure verunreinigt ist, wie diefs bei den früheren Versuchen von Battershall der Fall war, beim Erhitzen des Calciumsalzes mit ameisens. Calcium an der Reaction theilnimmt, denn der flüchtige Aldehyd, welcher dann erhalten wird, besitzt ganz andere Eigenschaften als der Isonaphtoësäurealdehyd. Aldehyde der Naphtoësäuren.

A. Popoff (1) theilte eine Untersuchung mit über die Oxydation der Ketone als Mittel zur Bestimmung der Constitution der fetten Säuren und der Alkohole. Oxydirt man ein Keton $R\text{-}CO\text{-}R_1$, worin R Methyl, Phenyl oder in manchen Fällen auch Aethyl ist, so bleibt nach den von Popoff (2) früher mitgetheilten Gesetzen der Oxydation der Ketone dieses Radical R mit dem Carbonyl vereinigt und lieferte eine Säure, während das Radical R_1, welches Ketone, Oxydation.

(1) Ann. Chem. Pharm. **162**, 151; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 38. — (2) Jahresber. f. 1871, 525.

Ketone, Oxydation.

mit dem Carbonyl das Säureradical der zur Darstellung des Ketons verwandten Säure bildet, für sich weiter oxydirt wird und hierbei Producte liefert, welche auf die Constitution der Säure schliefsen lassen. Da die Säuren aus Alkoholen entstehen, so läfst sich aus der so ermittelten Constitution der Säure auf die Constitution des betreffenden Alkohols zurückschliefsen. In dieser Richtung hat Popoff Versuche angestellt mit dem *Butylphenylketon* (1), welches durch Erhitzen von valerians. Calcium mit benzoës. Calcium dargestellt war. Die benutzte Valeriansäure war aus Gährungsamylalkohol erhalten und bestand zum gröfsten Theil aus der inactiven, zum kleineren Theil aus der activen Modification. Bei der Oxydation dieses Butylphenylketons entsteht Benzoësäure, Isobuttersäure und etwas Essigsäure. Popoff schliefst hieraus, dafs dem angewandten Keton die Formel $C_6H_5-CO-CH_2-CH\langle{}^{CH_3}_{CH_3}$ zukommt, und dafs die inactive Valeriansäure und der inactive Amylalkohol die Isobutylgruppe enthalten.

Chlorderivate des Acetons.

C. Bischoff (2) erhielt bei Behandlung von Aceton mit Chlor nach der von Borsche und Fittig (3) zur Darstellung von Dichloraceton angegebenen Methode kein Dichloraceton, sondern Monochloraceton (4) (Siedep. 118 bis 121°). — Digerirt man eine Mischung von Monochloraceton, starker Blausäure und Alkohol etwa 24 Stunden lang am Rückflufskühler und dampft das Product im Wasserbade ab, so hinterbleibt *Monochloraceton-Cyanwasserstoff* ${}^{CH_2Cl}_{CH_3}\rangle C\langle{}^{OH}_{CN}$ als leichtgefärbtes dünnflüssiges Oel, das einen an Blausäure und Monochloraceton etwas erinnernden Geruch besitzt, in Wasser löslich ist und sich beim Erhitzen in seine Componenten spaltet. Durch Aetznatron wird es vorübergehend rosaroth gefärbt. Digerirt man

(1) Vgl. diesen Bericht S. 466. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 18[?], 863 u. 963. — (3) Jahresber. f. 1865, 313. — (4) Jahresber. f. 187[?], 529 u. 530.

mit starker Salzsäure und dampft darauf ein, so hinterbleibt ein Gemenge von Salmiak und *Monochloracetonsäure* $\begin{matrix} CH_2Cl \\ CH_3 \end{matrix} > C < \begin{matrix} OH \\ COOH \end{matrix}$, die sich durch Aether ausziehen läfst. Die durch Thierkohle entfärbte ätherische Lösung hinterläfst beim Verdunsten ein krystallinisch erstarrendes Oel. Die Krystalle sind Prismen, welche oft verwachsen und blätterartig geschichtet sind. Die Säure besitzt einen rein sauren Geschmack und keinen specifischen Geruch. Mit Wasserdämpfen ist sie flüchtig. Beim Erwärmen mit Alkalien wird sie zersetzt. Das *Natriumsalz* ist eine zerfliefsliche Krystallmasse. Das *Ammoniumsalz* bildet prismatische Krystalle. Das *Bleisalz* ist eine glasartige, in Wasser und in Alkohol lösliche Masse. Der *Aethyläther* entsteht beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoholische Lösung der Säure. Durch Wasser wird er nicht ausgefällt. Man verdampft daher zur Verjagung der Salzsäure und des Alkohols auf dem Wasserbade und wäscht den Rückstand mit möglichst wenig Wasser. Er ist ein schwach aber angenehm riechendes Oel, das sich beim Destilliren zersetzt. Chlorderivate des Acetons.

Nach E. Mulder (1) entsteht bei Einwirkung von Chlor auf Aceton Monochloraceton oder Dichloraceton, je nachdem man wenig oder viel Chlor anwendet. Das *Monochloraceton* (Siedep. 119°) entsteht auch durch Einwirkung von unterchloriger Säure auf Aceton. Durch überschüssiges kohlens. Kalium wird es schön carminroth gefärbt. — Zur Darstellung von *Dichloraceton* (2) leitet man bei gewöhnlicher Temperatur Chlor im Ueberschusse in Aceton ein (die Masse mufs gelb sein durch Chlor), versetzt das Product mit Marmorstücken und etwas Wasser, wäscht mit wenig Wasser, decantirt und destillirt über ein Gemenge von kohlens. Calcium und Chlorcalcium. Es siedet bei ca. 120°. Dichlor-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 1007. — (2) Jahresber. f. 1871, 10.

Chlorderivate des Acetons.

aceton entsteht auch bei der Elektrolyse einer Mischung von Aceton und Salzsäure (1). Mit Kaliumhydrosulfid liefert es eine gelbliche, zähflüssige, in Aether lösliche Verbindung $C_3H_4S\Theta$, welche sich schon bei 100° zersetzt. Die alkoholische Lösung derselben giebt mit Bleizucker einen rothen Niederschlag von der Zusammensetzung $C_3H_6PbS\Theta_3$. Diese Bleiverbindung ist wenig beständig; sie wird beim Erhitzen auf 110° pyrophorisch. Kocht man sie mit Wasser, so schwärzt sie sich, indem ein syrupartiger Körper in Lösung geht, der durch kohlens. Kalium oder Aetzkali braun gefärbt wird, in alkalischer Lösung (wie Glucose) Indigocarmin reducirt, beim Erhitzen einen Geruch nach Caramel verbreitet und durch Bleiessig gefällt wird. Unreines Dichloraceton lieferte bei Einwirkung von Aetzkali einen Körper von den nämlichen Eigenschaften und einen anderen braungefärbten, der mit Bleizucker eine Verbindung $(C_9H_9\Theta_5)_2Pb$ gab. Schüttelt man Dichloraceton mit einer concentrirten Lösung von Cyankalium, so entsteht eine Chlor und Stickstoff enthaltende neutral reagirende Verbindung, die man mit Wasser wäscht und aus Alkohol umkrystallisirt. Sie scheidet sich in Nadeln aus. Bei Behandlung mit kohlens. Natrium entsteht Cyannatrium. Erhitzt man sie mit Salzsäure, so entsteht neben Salmiak eine krystallisirende chlorhaltige Verbindung, welche der Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung nach die Formel $C_3H_4Cl_2\Theta$ zu besitzen scheint.

Monochloraceton gegen essigs. Kalium.

Nach Versuchen von L. Henry und L. Bisschopinck (2) wirkt Monochloraceton (durch Einleiten von Chlor in Aceton dargestellt) leicht auf essigs. Kalium in alkoholischer Lösung ein, indem der *Essigäther des Brenztraubenalkohols* CH_3-$C\Theta$-$CH_2(C_2H_3\Theta_2)$ entsteht. Man erwärmt einige Zeit auf dem Wasserbade und fractionirt die vom Chlorkalium abfiltrirte Flüssigkeit. Der Aether ist ein

(1) Jahresber. f. 1859, 339. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 9(

farblose bewegliche Flüssigkeit von erfrischendem saurem Geruch und bitterem Geschmack. Er siedet unter 745 mm Druck bei 175°. Spec. Gew. = 1·053 bei 11°. Dampfdichte = 4·02. Er löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether. In einer Lösung von kohlens. Kalium ist er unlöslich. An feuchter Luft wird er rasch sauer. Phosphorsuperchlorid greift ihn ziemlich lebhaft schon in der Kälte ohne Chlorwasserstoffentwickelung an, indem wohl CH_3-CCl_2-$CH_2(C_2H_3O_2)$ entsteht. Es gelang nicht, aus dem Aether durch Kali oder durch Erhitzen mit Wasser den Alkohol CH_3-CO-CH_2-OH zu erhalten. Auch gelang es nicht, durch Einwirkung von Monochloraceton auf Natriumäthylat den Aether CH_3-CO-$CH_2(OC_2H_5)$ darzustellen.

F. Urech (1) theilte eine Untersuchung mit über einige Cyanderivate des Acetons. Beim Einleiten der Dämpfe völlig entwässerter Blausäure in reines Aceton werden dieselben unter starker Erwärmung absorbirt, so dafs gut gekühlt werden mufs. Destillirt man das Product nach einigem Stehen, so geht das gebildete *Acetoncyanhydrin* $\frac{CH_3}{CH_3}\!>C<\!\frac{OH}{CN}$ gröfstentheils bei 120° über. Die Verbindung des Acetons mit der Blausäure ist eine sehr lose, denn bei Zusatz einer wässerigen Lösung von salpeters. Silber entsteht Aceton und Cyansilber. An der Luft verdunstet das Acetoncyanhydrin in kurzer Zeit ohne Hinterlassung eines Rückstandes. Das ganze Verhalten des Absorptionsproductes, namentlich auch bei der Destillation stellt dasselbe zu den leicht dissociirbaren Verbindungen. Eine festere Verbindung von Aceton mit Blausäure tritt theilweise bei monatelangem Stehen und mehrstündigem Erhitzen des Absorptionsproductes auf 100° ein. Läfst man darauf an der Luft oder im Vacuum verdunsten, so hinterbleibt eine gelbliche syrupöse Flüssigkeit, welche beim

Cyanderivate des Acetons.

(1) Ann. Chem. Pharm. 164, 255.

Cyanderivate des Acetons.

Kochen mit verdünnten Mineralsäuren neben Ammoniumsalz *Acetonsäure* liefert. Wird das Erhitzen im Glasrohr tagelang fortgesetzt, so scheiden sich schwarzbraune zähe Massen aus, welche nicht mehr in Acetonsäure übergeführt werden können, obschon sie beim Kochen mit Alkali Ammoniak entwickeln. Dabei entsteht ein farbloser, leicht sublimirender, aus seiner wässerigen Lösung in leicht verwitternden Krystallen anschiefsender, nicht näher untersuchter Körper in geringer Menge. — Ueberschichtet man reines gepulvertes feuchtes Cyankalium mit Aceton und leitet einen langsamen Strom von Chlorwasserstoffgas ein, oder läfst zweckmäfsiger rauchende Salzsäure unter Umschütteln so zufliefsen, dafs in der Minute nur wenige Tropfen eintreten und schüttelt die vom Chlorkalium und Salmiak getrennte Flüssigkeit mit Aether aus, so erhält man reichliche Mengen von Acetonsäure :

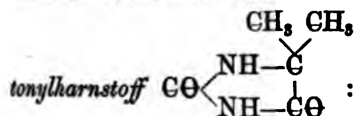


$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>CO + KCN + 2HCl + 2H_2O = \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>C<\begin{matrix}OH\\CO_2H\end{matrix} + KCl + NH_4Cl$$

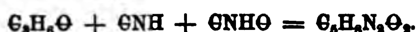
Wendet man hierbei auf 1 Mol. Cyankalium nur 1 Mol. Salzsäure an, so entsteht das *Diacetoncyanhydrin* $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>C<\begin{matrix}—O—\\OH\;\;HO\end{matrix}>C<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$, über welches schon früher (1) berichtet wurde. Dasselbe ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether und krystallisirt aus diesen Flüssigkeiten in dicken glasglänzenden wasserfreien Prismen. Der Schmelzpunkt konnte nicht genau bestimmt werden, da er sich bei wiederholtem Umschmelzen von 135 auf 152° erhöhte, ob in Folge von ursprünglich noch vorhandenen hygroscopischen Wassers, oder durch intramoleculare Veränderung bedingt, konnte nicht festgestellt werden. Es ist mit Wasserdämpfen flüchtig. — Wird Cyankalium des Handels, welches cyans. Kalium enthält, mit Aceton überschichtet und hierzu all-

(1) Jahresber. f. 1871, 580.

mählich rauchende Salzsäure zugefügt, so entsteht *Ace-* Cyanderivate des Acetons.



tonylharnstoff :



$$C_3H_6O + CNH + CNHO = C_5H_8N_2O_2.$$

Giefst man nach vollendeter Umsetzung das Flüssige von den ausgeschiedenen Salzen ab und dampft zur Verjagung unverändert gebliebenen Acetons etwas ein, so krystallisirt neben etwas Chlorkalium der Acetonylharnstoff in langen Prismen aus. Man trennt von jenem durch Auflösen in Aether, Filtriren und Abdestilliren des Aethers, prefst zwischen Fliefspapier und reinigt durch Umsublimiren, wobei man zweckmäfsig die Substanz mit einer gröfseren Menge reinen Quarzsandes mischt, da sonst die Masse zusammenschmilzt und in Folge dessen leicht verkohlt. In Wasser, Alkohol und in Aether ist der Acetonylharnstoff leicht löslich und krystallisirt beim Verdunsten der Lösungsmittel in grofsen glasglänzenden Prismen. Er besitzt einen eigenthümlichen bitterlichen Geschmack und schmilzt bei 175°, sublimirt indessen schon unterhalb dieser Temperatur in Form langer, sehr dünner und spröder Nadeln. Vermischt man eine wässerige Lösung von Acetonylharnstoff (1 Mol.) mit einer solchen von salpeters. Silber (1 Mol.), so krystallisirt beim Verdunsten *Acetonylharnstoff-Silbernitrat* $C_5H_8N_2O_2 + AgNO_3$ in grofsen Prismen aus, welche in Wasser sehr leicht löslich sind, bei schnellem Erhitzen verpuffen, dagegen bei langsam steigender Temperatur ruhig abbrennen. Erwärmt man die wässerige Lösung des Acetonylharnstoffs mit frisch gefälltem Silberoxyd, so entsteht *Silberacetonylharnstoff* $C_5H_7AgN_2O_2$:

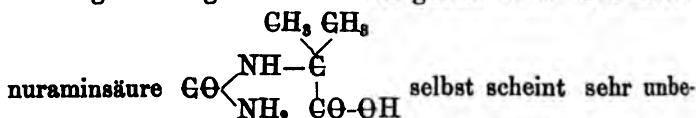


$$C_5H_8N_2O_2 + AgOH = H_2O + C_5H_7AgN_2O_2$$

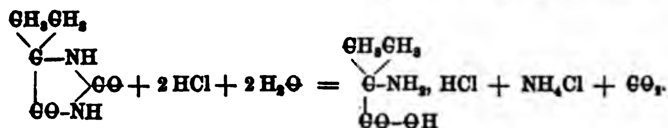
als weifses in Wasser schwer lösliches Krystallpulver, das man durch Auflösen in Ammoniak und Fällen mit Essigsäure oder Salpetersäure reinigt. Kocht man eine Lösung von Acetonylharnstoff längere Zeit mit Barytwasser,

Cyanderivate des Acetons.

so entweicht weder Ammoniak, noch scheidet sich kohlens. Baryum aus. Fällt man nachher den Ueberschufs des Baryts mit Kohlensäure und entfernt durch Behandlung mit Aether unzersetzten Acetonylharnstoff, so erhält man beim Verdunsten das Baryumsalz der *Acetonuraminsäure* $(C_5H_8N_2O_3)_2Ba(OH)_2$ als Syrup, welcher im Vacuum über Schwefelsäure zu einer bröcklichen Masse eintrocknet, deren wässerige Lösung durch Alkohol gefällt wird. Die Acetonuraminsäure

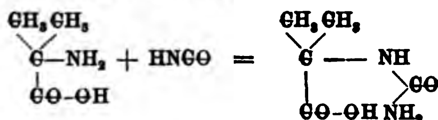


selbst scheint sehr unbeständig zu sein, da beim Ausschütteln der durch Schwefelsäure zersetzten Lösung mit Aether und Verdunsten des letzteren regenerirter Acetonylharnstoff erhalten wird. — Durch Kochen mit Salzsäure wird der Acetonylharnstoff nicht wesentlich verändert. Beim Erhitzen indessen mit rauchender Salzsäure auf 150 bis 160° bildet sich *Chlorwasserstoff-α-Amidoïsobuttersäure*, Salmiak und Kohlensäure:



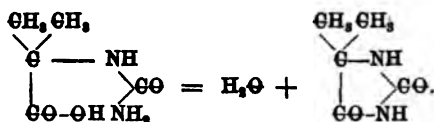
Da erstere in Alkohol ziemlich leicht löslich ist, so kann sie durch öfteres Ausziehen des Abdampfrückstandes mit Alkohol frei von Salmiak erhalten und durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt werden. Sie krystallisirt mit 2 Mol. Krystallwasser in kurzen farblosen durchsichtigen glasglänzenden Prismen, welche sich sehr leicht in Wasser, aber nicht in Aether lösen. Sie reagirt stark sauer. Die Platinchloridverbindung ist in Wasser und selbst in Aetherweingeist löslich. Erwärmt man in wässeriger Lösung Chlorwasserstoff-α-Amidoïsobuttersäure mit salpetrigs. Kalium, säuert darauf mit Schwefelsäure an und zieht mit Aether aus, so erhält man *Acetonsäure*. Wird die Chlorwasserstoff-α-Amidoïsobuttersäure in wässeriger Lösung m

Kali gekocht, bis kein Ammoniak mehr entweicht, der Alkaliüberschufs sodann durch Kohlensäure neutralisirt und die Flüssigkeit wieder verdunstet, so läfst sich aus dem Abdampfrückstand durch mäfsig starken Alkohol die gebildete *α-Amidoïsobuttersäure* $C_4H_7(NH_2)O_2$ ausziehen. Man erhält sie durch Umkrystallisiren aus Wasser rein. Sie krystallisirt daraus in kleinen neutral reagirenden sechsseitigen Tafeln von süfsem Geschmack, welche bei vorsichtigem Erhitzen sublimiren ohne vorher zu schmelzen. Beim Kochen ihrer wässerigen Lösung mit kohlens. Kupfer erhält man eine tief dunkelblaue Flüssigkeit, welche beim Abdampfen kleine violettblaue Krystallblättchen von *Kupfer-α-Amidoïsobuttersäure* $(C_4H_8NO_2)_2Cu$ hinterläfst. In Wasser sind sie sehr leicht löslich, nicht in Alkohol. Die *Silber-α-Amidoïsobuttersäure* $C_4H_8AgNO_2$ erhält man durch Auflösen von frisch gefälltem Silberoxyd in einer wässerigen Lösung von α-Amidoïsobuttersäure. Sie bildet zarte seideglänzende Nadeln. — Erwärmt man das neutrale Sulfat der α-Amidoïsobuttersäure in wässeriger Lösung mit cyans. Kalium in dem Verhältnisse $(C_4H_9NO_2)_2, H_2SO_4 : 2\,KNCO$ einige Stunden gelinde auf dem Wasserbade, dampft darauf zur Trockne ab, zieht mit Alkohol aus, verdunstet diesen und versetzt die hinterbleibende syrupförmige Masse mit verdünnter Salpetersäure, so scheiden sich sofort in grofser Menge Krystalle von *Acetonyluraminsäure* oder *α-Uramidoïsobuttersäure* aus, welche nach der Gleichung: Cyanderivate des Acetons.



entsteht. Man reinigt durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser. In diesem und in Alkohol ist sie ziemlich leicht löslich, dagegen nicht in Aether. Bei 160° schmilzt sie und giebt dabei Wasser aus. Der Geschmack ist angenehm säuerlich. Das *Silbersalz* $C_5H_9N_2O_3Ag$ scheidet sich auf Zusatz von salpeters. Silber zu der mit Natron fast

vollkommen gesättigten Säure allmählich in zu Büscheln vereinigten Nadeln ab. Bei längerem Erhitzen auf 130 bis 140° geht die Acetonyluraminsäure durch Abspaltung von Wasser (Kohlensäure entsteht dabei nicht) in Acetonylharnstoff über.



Dipropylketon.

C. M. Kurtz (1) untersuchte einige Derivate des Dipropylketons (Butyron) C_3H_7-CO-C_3H_7, welches durch Erhitzen von butters. Calcium dargestellt wurde. Mit saurem schwefligs. Natrium oder Ammonium verbindet es sich nicht. Es wurde durch fractionirte Destillation gereinigt und besafs dann die von Chancel (2) angegebenen Eigenschaften. Spec. Gew. = 0·82 bei 20°. Siedep. 144°. Bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure liefert es Propionsäure und Buttersäure. — Uebergiefst man 10 bis 20 g Dipropylketon mit der gleichen Gewichtsmenge starker käuflicher Salpetersäure, so entsteht unter sehr heftiger Reaction *Nitropropionsäure* (2), die sich als schwere gelbe ölige Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch abscheidet. In Berührung mit Wasser, in dem sie sich nicht löst, scheint sie sich allmählich zu zersetzen, wobei ein stechend riechender, die Augen heftig reizender Körper entsteht. Das *Kaliumsalz* $C_3H_4(NO_2)O_2 . K + H_2O$ scheidet sich auf Zusatz von alkoholischer Kalilauge zu der Lösung der Säure in Alkohol als goldgelbe Flitter aus, die man aus Wasser umkrystallisirt. Es ist in Alkohol schwer, in Wasser, auch in kaltem, ziemlich leicht löslich. Säuren scheiden daraus die Nitropropionsäure wieder ab. Es detonirt durch Schlag. Beim Erhitzen explodirte es entweder wenige Grade über 100, oder es explodirte nicht, verlor dann

(1) Ann. Chem. Pharm. 161, 205; N. Rep. Pharm. 21, 150. — (2) Ann. Chem. Pharm. 52, 295 u. 64, 381.

aber bis 120° schon ca. 30 Proc. an Gewicht und verwandelte sich bei 130 bis 140° in eine zusammengesinterte schmierige Masse, die fast nicht mehr verpuffte. Die wässerige Lösung des Kaliumsalzes giebt mit essigs. Blei einen schmutzig gelben, mit Kupfervitriol einen hellgrünen Niederschlag. Das wie das Kaliumsalz dargestellte *Ammoniumsalz* besafs die von Chancel angegebenen Eigenschaften. Bei Behandlung der wässerigen Lösung desselben mit Schwefelwasserstoff entstand eine krystallisirende Verbindung, die kein Alanin zu sein schien. Das *Silbersalz* ist ein gelber krystallinischer in Wasser ziemlich schwer löslicher Niederschlag, der am Licht rasch violett wird und durch Schlag detonirt. Beim Erwärmen giebt es schon weit unter 100° Untersalpetersäure aus und explodirt bei etwa 100°. Beim Kochen des Salzes mit Wasser entsteht in Folge tiefer gehender Reduction ein Silberspiegel. — Trägt man in mit etwas Wasser versetztes Dipropylketon kleine Stückchen von Natrium ein, destillirt darauf die abgehobene Oelschicht und behandelt das wasserhaltige unzersetzte Keton wieder mit Natrium, so erhält man den *secundären Heptylalkohol (Pseudoheptylalkohol)* C_3H_7-$CH(OH)$-C_3H_7 und das *Butyronpinakon* $C_{14}H_{30}O_2$. Der secundäre Heptylalkohol siedet bei 149 bis 150°, ist zähflüssiger als das Dipropylketon, besitzt einen etwas stechenden Geruch, ist in Wasser wenig löslich und mit Alkohol mischbar. Spec. Gew. = 0·814 bei 25°. Bei der Oxydation mit Chromsäure regenerirt er wieder das Dipropylketon. Sein *Jodid*, welches man durch Behandlung mit Jod und Phosphor erhält, bräunt sich sehr rasch am Licht und siedet unter theilweiser Zersetzung gegen 180°. Es besitzt einen unangenehmen an Allyljodid erinnernden Geruch. Das Butyronpinakon hat in Geruch und Aussehen viel Aehnlichkeit mit Campher. Es löst sich in Alkohol und in Aether. In Wasser ist es sehr wenig löslich und verbindet sich nicht damit. Spec. Gew. = 0·87 bei 20°. Es schmilzt bei 68°, erstarrt bei 57° und siedet bei 260°.

Dipropylketon.

Bei der Oxydation mit Chromsäure wird es in das Keton zurückverwandelt. — Durch Behandlung von Dipropylketon mit Chlor erhält man eine unangenehm stechend riechende Flüssigkeit, die nicht unzersetzt destillirbar ist. Nach kurzer Zeit zersetzt sie sich von selbst unter bedeutender Selbsterhitzung, wobei Chlor und Salzsäure entweicht. Derselbe Körper scheint bei Behandlung von Dipropylketon mit chlors. Kalium und Salzsäure zu entstehen.

Acetone von höherem Kohlenstoffgehalt.

E. Schmidt (1) theilte eine Untersuchung mit über einige Ketone. Er stellte dieselben durch Erhitzen der Calciumsalze der betreffenden Säuren dar (2). Bezüglich des aus propions. Calcium dargestellten *Diäthylketons* C_2H_5-CO-C_2H_5 bestätigt Schmidt im Wesentlichen die Angaben von Morley (3), Freund (4), Wanklyn (5) und von Popoff (6). Es gelang Ihm jedoch nicht die von Popoff beschriebene Natriumdisulfitverbindung zu erhalten. Das Dipropylketon siedet bei 100 bis 101°. Spec. Gew. = 0·813 bei 20°. — Das aus dem Calciumsalz der Gährungsbuttersäure dargestellte *Dipropylketon* C_3H_7-CO-C_3H_7 besafs die von Kurtz (s. o.) für dasselbe angegebenen Eigenschaften. Siedep. 144°. Spec. Gew. = 0·819 bei 20°. Es verbindet sich nicht mit sauren schwefligs. Alkalien und liefert mit Salpetersäure *Nitropropionsäure*. — Das Rohproduct der Destillation des valerians. Calciums bestand hauptsächlich aus Valeraldehyd und liefs sich aus demselben nicht ganz 10 Proc. reines *Dibutylketon*

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 597. — (2) Schmidt empfiehlt hierbei ein langes ziemlich weites eisernes Rohr anzuwenden, in welchem das Calciumsalz, in dünner Schicht ausgebreitet, durch allmäliges von hinten nach vorn fortschreitendes Erhitzen zersetzt wird. Es ist nicht vortheilhaft, bei der Darstellung der Ketone einen Ueberschufs von Kalk anzuwenden, indem hierdurch die Bildung von Aldehyden vermehrt wird. Zur Vermeidung des Schmelzens und Aufblähens der Calciumsalze empfiehlt es sich, kohlens. Calcium zuzusetzen. — (3) Jahresber. f. 1851, 437. — (4) Jahresber. f. 1860, 318. — (5) Jahresber. f. 1866, 311. — (6) Jahresber. f. 1871, 524.

C_4H_9-CO-C_4H_9 (1) durch fractionirte Destillation abscheiden. Dasselbe ist eine farblose, bei längerem Aufbewahren blafsgelb werdende Flüssigkeit von ätherischem entfernt an Valeriansäure erinnerndem Geruch und brennendem Geschmack. Dasselbe siedet bei 181 bis 182° und besitzt bei 20° ein spec. Gew. = 0·833. In Wasser ist es unlöslich, mit Alkohol und mit Aether mischbar. Es verbindet sich nicht mit sauren schwefligs. Alkalien. Phosphorsuperchlorid wirkt erst beim Erwärmen ein, Brom schon in der Kälte. Concentrirte Salpetersäure reagirt heftig mit Dibutylketon. Verdünnt man nachher mit Wasser, so scheidet sich ein ölartiger Körper ab, der *Nitrobuttersäure* zu sein scheint. Dabei entsteht noch Valeriansäure und Oxalsäure. — Das *Diamylketon* C_5H_{11}-CO-C_5H_{11} (2), welches man durch Erhitzen von caprons. Calcium erhält, ist in reinem Zustande eine farblose, bei längerem Aufbewahren gelblich werdende Flüssigkeit von eigenthümlichem nicht unangenehmem Geruch und brennendem Geschmack. Es siedet bei 220 bis 221°. Spec. Gew. = 0·822 bei 20°. Beim Abkühlen erstarrt es zu einer strahlig krystallinischen Masse. In seinem Verhalten gegen saures schwefligs. Natrium, Phosphorchlorid und Brom gleicht es dem Dibutylketon. Concentrirte Salpetersäure wirkt beim Erwärmen heftig darauf ein. Verdunstet man nach vollendeter Reaction die überschüssige Salpetersäure, so hinterbleibt eine ölige Flüssigkeit, aus welcher sich allmählich schuppige rhombische Krystalle ausscheiden, welche mit der von Dessaignes (3) beschriebenen *Nitrovaleriansäure* identisch zu sein scheinen. Das *Silbersalz* entsprach der Formel $C_5H_8(NO_2)O_2 . Ag$. Neben dieser Verbindung entsteht hierbei noch Capronsäure und Oxalsäure. — Das bei der Destillation eines Gemenges von essigs. und caprons. Calcium entstehende *Methylamylketon*

Acetone von höherem Kohlenstoffgehalt.

(1) Vgl. Löwig, Pogg. Ann. 42, 412; Chancel, Compt. rend. 21, 905; Ebersbach, Jahresber. f. 1858, 298. — (2) Jahresber. f. 1860, 397. — (3) Jahresber. f. 1851, 439.

CH_3-CO C_5H_{11} (1) ist eine farblose angenehm ätherisch riechende Flüssigkeit, welche bei 155 bis 156° siedet. Spec. Gew. = 0·813 bei 20°.

Aromatische Ketone, Synthese.

M. Kollarits und V. Merz (2) erhielten durch 4 bis 5stündiges Erhitzen von Benzoësäure (20 g) mit Benzol (25 g), Phosphorsäureanhydrid (32 g) und Sand auf 180 bis 200° *Diphenylketon* C_6H_5-CO-C_6H_5 (15 g), welches dieselben Eigenschaften wie das aus benzoës. Calcium dargestellte besafs. Schmelzp. 48 bis 49°. Ueberschüssiges Phosphorsäureanhydrid ist bei der Darstellung des Diphenylketons zu vermeiden, da dieses, zumal bei höherer Temperatur, weiter condensirt wird. Durch den zugemischten Sand bewirkt man eine bessere Vertheilung des Phosphorsäureanhydrids, wodurch die Ausbeute erheblich gesteigert wird. Erhitzt man Benzoësäure für sich allein mit Phosphorsäureanhydrid, so wird sie zwar verändert, aber es entsteht kein Diphenylketon; Benzol bleibt unverändert. Ganz analog kann ein *Phenyltolylketon* C_6H_5-CO-C_6H_4-CH_3 erhalten werden, welches mit dem von Zincke (3) aus Benzyltoluol erhaltenen identisch ist. Die Ausbeute ist reichlich. Beim Erhitzen von Naphtalin mit Benzoësäure und Phosphorsäureanhydrid entsteht *Phenylnaphtylketon* C_6H_5-CO-$C_{10}H_7$ als ein dickes, etwas röthliches Oel, welches bei hoher Temperatur ohne Zersetzung übergeht und bei längerem Stehen krystallinisch erstarrt.

Butylphenylketon.

A. Popoff (4) stellte Butylphenylketon $\frac{CH_3}{CH_3}>CH$-CH_2-CO-C_6H_5 durch Destillation eines Gemisches von benzoës. und valerians. Calcium dar. Der zur Darstellung der benutzten Valeriansäure dienende Gährungsamylalkohol kochte bei 130 bis 131·5° und zeigte in einer 25 cm langen Röhre ein Drehungsvermögen = —2·4°. Die daraus er-

(1) Jahresber. f. 1867, 899. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 447 u. 645. — (3) Jahresber. f. 1871, 536. — (4) Ann. Chem. Pharm. 162, 151; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 38.

haltene Valeriansäure ging zum gröfsten Theil bei 174 bis 176° über und zeigte in einer 25 cm langen Röhre ein Drehungsvermögen = + 4·4°. Das durch fractionirte Destillation gereinigte Keton siedet bei 225 bis 226°. Es ist eine gelbliche Flüssigkeit von aromatischem an das Aethylphenylketon erinnernden Geruch. Selbst in starker Kälte wird es nicht fest. Spec. Gew. bei 17·5° = 0·993. Es reducirt beim Erhitzen Silber aus der ammoniakalischen Lösung des Nitrates. Mit saurem schwefligs. Natrium oder Ammonium bildet es keine krystallinischen Verbindungen. Mit Ammoniak liefert es eine in kleinen Krystallen sich abscheidende Verbindung. Bei der Oxydation des Ketons mit Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure entsteht Benzoësäure, Isobuttersäure und etwas Essigsäure (1).

Benzophenon gegen PCl_5.

Erhitzt man nach A. Kekulé und A. Franchimont (2) Benzophenon mit Phosphorsuperchlorid 1 bis 2 Stunden lang am Rückflufskühler auf 140 bis 160° und destillirt darauf das Product in einem Apparat, in welchem mittelst einer Bunsen'schen Wasserluftpumpe ein luftverdünnter Raum erhalten wird, während gleichzeitig eine zu einer feinen Spitze ausgezogene, durch den Tubulus des Siedegefäfses in die siedende Flüssigkeit eingeführte Röhre einen schwachen Luftstrom vermittelt, so geht zuerst Phosphoroxychlorid, darauf fast reines *Benzophenonchlorid* (3) über, während ein sehr geringer verkohlender Rückstand hinterbleibt. Durch einmalige Rectification in demselben Apparat wird das Benzophenonchlorid völlig rein erhalten. Es ist eine wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die fast geruchlos ist. Spec. Gew. = 1·235 bei 18·5°. Bei einem Druck von 671 mm siedet es bei 220°. Unter gewöhnlichem Luftdruck siedet es unter geringer Zersetzung bei 298 bis 300°, oder, wenn sich der ganze Quecksilber-

(1) Vgl. diesen Bericht S. 458. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 908. — (3) Jahresber. f. 1870, 560.

faden im Dampf befindet, bei 305°. Von Wasser wird es in der Kälte nur sehr langsam, in der Hitze rasch zersetzt, indem Benzophenon entsteht.

Schwefelbenzophenon

A. Behr (1) erhielt Schwefelbenzophenon C_6H_5-CS-C_6H_5 durch Einwirkung von Benzophenonchlorid auf eine alkoholische Lösung von Kaliumhydrosulfid. Vermischt man das Product der Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Benzophenon, welches man durch einen Strom trockener Luft bei 150° ziemlich von Phosphoroxychlorid befreit hat, mit einer Lösung von Kaliumhydrosulfid in Alkohol, so tritt nach kurzer Zeit eine heftige Reaction ein und die Flüssigkeit wird durch die entstandenen, in Alkohol unlöslichen Producte breiig. Man behandelt darauf mit Wasser, entfernt durch Auskochen mit Weingeist ölige Nebenproducte und krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff um, wodurch man das Schwefelbenzophenon in grofsen Prismen erhält, die dem triklinen System anzugehören scheinen. Aus heifsem Eisessig krystallisirt es in weifsen, zu Kugeln gruppirten feinen Nadeln. Schmelzp. 152 bis 153°. Bei der Oxydation geht es in Benzophenon über. Erhitzt man es wenig über seinen Schmelzpunkt, so wird es blau und bei stärkerem Erhitzen entweicht Schwefelwasserstoff, indem es schmutzig grün wird. Bei der Destillation, wobei es gröfstentheils verkohlt, geht ein stinkendes Oel über und entsteht Tetraphenyläthylen (2).

Dinitrobenzophenone.

Dinitrobenzophenon $C_{13}H_8(NO_2)_2O$ erhielt W. H. Doer (3) durch längeres Kochen von Dinitrodiphenylmethan vom Schmelzp. 183° mit ziemlich concentrirtem Chromsäuregemisch. Es krystallisirt aus Aetheralkohol in kleinen glänzenden farblosen bei 129·5° schmelzenden Nadeln und ist identisch mit der von Linnemann (4) durch Einwirkung von Salpetersäure auf Benzhydrol dargestellten

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 970. — (2) Jahresber. f. 18. 560. — (3) In der S. 372 angeführten Abhandlung. — (4) Jahresb. f. 1865, 552.

Verbindung. Das durch Reduction desselben erhaltene *Diamidobenzophenon* ist identisch mit dem *Flavin* von Laurent und Chancel (1). Es ist unlöslich in Wasser und krystallisirt in langen hellgelben Nadeln, welche bei 165° schmelzen. *Isodinitrobenzophenon* $C_{13}H_8(NO_2)_2O$ entsteht bei der Oxydation des Isodinitrodiphenylmethans. Es läfst sich nicht direct aus Benzophenon darstellen. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig und krystallisirt aus Alkohol in kurzen glänzenden strohgelben Nadeln, welche bei 118° schmelzen. Bei längerem Stehen scheidet die alkoholische Lösung kleine honiggelbe Prismen aus, welche jedoch mit den Nadeln identisch sind. Löst man sie nämlich wieder in Alkohol, so krystallisiren zuerst wieder Nadeln aus und erst nach einigem Stehen erscheinen wieder die Prismen. Das Isodinitrobenzophenon giebt kein analysirbares Amidoproduct.

Bei der Darstellung des Benzophenons entstehende Nebenproducte.

A. Kekulé und A. Franchimont (2) beobachteten bei der Darstellung des Benzophenons das Auftreten einer geringen Menge von *Anthrachinon*. Das Benzophenon war durch Destillation von benzoës. Calcium ohne Zusatz von Aetzkalk dargestellt worden. Als das durch Destillation schon einigermafsen gereinigte Benzophenon aus Aether umkrystallisirt wurde, zeigten sich auf den voluminösen Benzophenonkrystallen feine, gelbe, in Aether verhältnifsmäfsig schwerlösliche Nadeln. Die höher siedenden Antheile des Benzophenons lieferten gröfsere Mengen derselben und auch aus dem bei 340° überdestillirten nicht mehr erstarrenden Antheil setzten sich nach Zusatz von Aether dieselben Nadeln ab. Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Benzol besafsen sie die Zusammensetzung und alle sonstigen Eigenschaften des Anthrachinons. — Aus den am höchsten siedenden Producten von der Rectification des

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 667. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 909.

Bei der Darstellung des Benzophenons entstehende Nebenproducte.

Benzophenons schieden sich auf Zusatz von Aether feine Krystalle aus, die sich schwer in Aether, noch schwerer in Alkohol, dagegen leicht in Benzol lösten und durch Umkrystallisiren in glänzenden Prismen erhalten wurden, die bei 145° schmolzen. Die Analyse derselben wies auf die Formel $C_{14}H_{10}$ hin. — Aus dem zuletzt übergehenden Theil des beim Erhitzen von benzoës. Calcium entstehenden Productes hat A. Behr (1) *Anthracen* isolirt. Ein Kohlenwasserstoff, der mit dem von Kekulé und Franchimont beschriebenen identisch zu sein scheint, entsteht in verhältnifsmäfsig reichlicher Menge bei der Destillation des benzoës. Baryums. Aus dem Baryumsalz von 500 g Benzoësäure wurden etwa 10 g des bei 144 bis 146° schmelzenden Kohlenwasserstoffs erhalten. Derselbe geht zum Theil zusammen mit Benzophenon, das in diesem Falle sehr schwierig erstarrt, über und kann daraus durch Lösen in Alkohol und längeres Stehenlassen in langen weifsen Nadeln abgeschieden werden. Die Hauptmenge jedoch befindet sich in den höher als Benzophenon siedenden Antheilen zusammen mit einem anderen bei 83 bis 85° schmelzenden Körper, der in Alkohol viel leichter löslich ist und daraus in salmiakähnlichen Krystallen erhalten werden kann. Der erstere Körper enthielt nach mehrmaligem Umkrystallisiren 93·4 Proc. C und 5·96 Proc. H. Ein in federförmigen Krystallen anschiefsendes Bromproduct vom Schmelzp. 181 bis 182°, das durch Bromirung in heifsem Eisessig erhalten war, enthielt 40·2 Proc. Brom, während ein anderes durch directe Einwirkung auf den Kohlenwasserstoff erhaltenes, aus Benzol in glänzenden Körnern vom Schmelzp. 167 bis 171° krystallisirendes Bromproduct 51·1 Proc. Brom enthielt. Vielleicht ist dieser Kohlenwasserstoff Tetraphenylmethan $C_{25}H_{20}$.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 971.

Benzylketone.

A. Popoff (1) stellte das von Radziszewsky (2) beschriebene *Benzylmethylketon* durch Einwirkung des Chlorids der Phenylessigsäure (3) auf Zinkmethyl dar. Die Reaction ist sehr energisch, auch wenn man für gute Abkühlung Sorge trägt. Das Product wird mit Wasser verdünnt und scheidet dann auf Zusatz von Salzsäure das Keton ab. Siedep. 214 bis 215°. Bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure liefert es Benzoësäure und Essigsäure :



$$C_6H_5-CH_2-CO-CH_3 + O_3 = C_6H_5-CO_2H + CH_3-CO_2H.$$

Dieses Resultat bestätigt die früher (4) schon ausgesprochene Regel, daſs bei der Oxydation von Ketonen das am wenigsten hydrogenisirte von den mit dem Carbonyl verbundenen Kohlenstoffatomen zuerst angegriffen wird. — Auf das Chlorid der Phenylessigsäure wirkt Zinkäthyl weit weniger energisch ein als Zinkmethyl. Das aus dem Reactionsproduct auf Zusatz von Wasser und Alkohol sich ausscheidende *Benzyläthylketon* siedet nach dem Rectificiren bei 225 bis 226° und hat bei 17·5° das spec. Gew. 0·998. Mit saurem schwefligs. Natrium und Ammonium verbindet es sich nicht. Bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure liefert es Benzoësäure und Propionsäure :



$$C_6H_5-CH_2-CO-C_2H_5 + O_3 = C_6H_5-CO_2H + C_2H_5-CO_2H.$$

Es wird demnach das Benzyl leichter oxydirt als das Aethyl.

Dinitrobenzile.

A. Sagumenny (5) hat Benzil durch siedende rauchende Salpetersäure in zwei isomere Dinitrobenzile übergeführt. Aus der alkoholischen Lösung des Reactions-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 500; Bull. soc. chim. [2] **17**, 496. — (2) Jahresber. f. 1870, 626. — (3) Die benutzte Phenylessigsäure war aus Benzylcyanid dargestellt. Zur Darstellung des Chlorids behandelt man am besten das Calciumsalz derselben mit Phosphoroxychlorid. Die Ausbeute beträgt etwa 10 Proc. — (4) Jahresber. f. 1871, 525. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 1100 (Corresp.).

productes scheiden sich moosartige Krystallisationen aus, welche nach wochenlangem Liegen in der Mutterlauge zu einem Gemenge derber gelber oktaëdrischer und dünner fast farbloser tafelförmiger Krystalle zerfallen. Werden die Oktaëder von Neuem in Alkohol gelöst, so erhält man wieder moosartige Krystalle, welche aus einem Gemenge mikroskopischer Oktaëder und Tafeln bestehen. Aus einer alkoholischen Lösung der tafelförmigen Krystalle erhält man nur Tafeln. Die Oktaëder schmelzen bei 131°, die Tafeln bei 147°, die moosartigen Krystalle bei 107 oder 127°. Erstere lösen sich in 41 Th. siedendem Alkohol und in 137 Th. bei gewöhnlicher Temperatur; die Tafeln in 52·5 Th. bei Siedehitze und 290 Th. bei gewöhnlicher Temperatur. Alle drei Arten von Krystallen waren nach der Formel $\mathrm{G_{14}H_8(N\Theta_2)_2\Theta_2}$ zusammengesetzt.

Campher. A. Oppenheim (1) erhielt bei der Oxydation von Terpencymol (2) in geringer Menge ein im Kühlrohr sich absetzendes Sublimat, das die Zusammensetzung, das Aussehen, den Geruch und nahezu den Schmelzpunkt des Camphers (162 statt 175°) besafs. Ein Sublimat von demselben Schmelzpunkt entstand in sehr geringer Menge bei der Oxydation des Citrencymols. Es gelang nicht, aus Terpentinöl unter denselben Umständen Campher zu erhalten, oder durch Silberoxyd und Silbersalze in dem Terpenbromid $\mathrm{G_{10}H_{16}Br_2}$ das Brom durch Sauerstoff zu ersetzen.

Campherderivate. J. Kachler (3) theilte eine Untersuchung über Verbindungen aus der Camphergruppe mit. Er bestätigt die Angabe von Berthelot (4), dafs bei Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Campher *Borneol* (*Camphol*) $\mathrm{G_{10}H_{18}\Theta}$ entsteht, welches man durch seine Verbindbarkeit mit Stearinsäure von unzersetztem Campher trennen kann. Die Ausbeute ist jedoch verhältnifsmäfsig gering und nur ein kleiner

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 631. — (2) Dieser Bericht S. 368. — (3) Ann. Chem. Pharm. 164, 75. — (4) Jahresber. f. 1858, 442.

Campherderivate.

Theil des Camphers zersetzt sich wahrscheinlich nach der Gleichung :



$$C_{10}H_{16}O + H_2O = C_{10}H_{18}O + O,$$

indem der frei werdende Sauerstoff einen Theil des Camphers verharzt, während gleichzeitig etwas Campholsäure entsteht. Das Gemisch dieser Producte ist Berthelot's sogenannte Camphinsäure (1). Das von Baubigny (2) angegebene Verfahren zur Darstellung von Borneol ist, was leichte Ausführbarkeit und Ausbeute anbelangt, dem Berthelot'schen bei Weitem vorzuziehen. Kachler fand die Angaben von Baubigny in allen Punkten bestätigt. Das nach Baubigny dargestellte Borneol besafs ein Drehungsvermögen $\alpha = + 42{\cdot}4^0$. Bei Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Borneol entsteht das *Borneolchlorid* $C_{10}H_{17}Cl$. Nach beendigter Reaction fällt man mit Wasser und krystallisirt aus Alkohol um. Es bildet leichte, blättrige, federförmig zerschlitzte Krystalle, die bei 132° schmelzen. Unterchlorige Säure liefert damit leicht Campher:



$$C_{10}H_{17}Cl + HClO = C_{10}H_{16}O + 2\,HCl.$$

Auch bei directer Einwirkung von unterchloriger Säure auf Borneol entsteht Campher :



$$C_{10}H_{18}O + HClO = C_{10}H_{16}O + HCl + H_2O.$$

Bei Einwirkung von Brom auf Borneol bildet sich wahrscheinlich zuerst Campher :



$$C_{10}H_{18}O + 2\,Br = C_{10}H_{16}O + 2\,HBr$$

und erhält man neben Derivaten desselben solche des Borneols. Das Product der Einwirkung von Brom auf Borneol war ein lang ölig bleibendes Gemisch, das nach Entfernung des freien Broms durch schweflige Säure und Waschen mit Wasser halbfest wurde. Aus Alkohol liefs es sich nur schwierig krystallisirt erhalten. Die spärlich

(1) Vgl. diesen Bericht : „Säuren, aromatische“. — (2) Jahresber. f. 1868, 497.

Campher-derivate.

anschiefsenden Krystalle waren weich, federartig, besafsen einen dem Borneolchlorid ähnlichen Geruch und gaben bei der Analyse Zahlen, welche auf ein Gemenge von Monobromcampher und Borneolbromid hinweisen. Bei Behandlung mit alkoholischer Kalilauge wurde wirklich Borneol wieder erhalten. Wasserfreie Phosphorsäure wirkt auf Borneol unter Bildung von *Borneen* $C_{10}H_{16}$ (1) ziemlich heftig ein, indem sich die Masse unter Erwärmung verflüssigt. Bei der Rectification des von der Säure abgegossenen Oeles ging das Borneen bei 176 bis 180° über und destillirte zwischen 250 und 280° ein Körper von derselben procentischen Zusammensetzung. Das Borneen vereinigt sich nicht mit Salzsäure und nicht mit unterchloriger Säure. Salpetersäure giebt ein harziges Oxydationsproduct. — Aus einer Zusammenstellung der Untersuchungen über die Verbindungen von der Formel $C_9H_{14}\Theta$ folgert Kachler, dafs das *Phoron* aus Camphersäure (2) identisch ist mit dem aus Aceton durch Aetzkalk (3) oder Natrium (4) erhaltenen und mit dem aus Traubenzucker (5) und Rohrzucker (6) dargestellten Phoron. Isomer damit ist das aus Aceton mit Salzsäure dargestellte Phoron (7). Phoron aus Camphersäure (Siedep. 206 bis 215°) lieferte bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure Essigsäure und eine der Adipinsäure isomere Säure $C_6H_{10}\Theta_4$ (8), die nach dem Abdestilliren der Essigsäure durch Ausschütteln mit Aether erhalten wurde. Die Reaction verläuft daher nach der Gleichung :



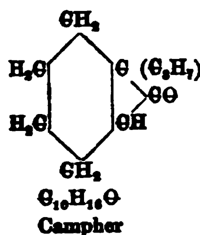
$$C_9H_{14}\Theta + 7\,\Theta = C_6H_{10}\Theta_4 + C_2H_4\Theta_2 + C\Theta_2.$$

Phoron, welches von Benedikt aus Rohrzucker dargestellt war, gab bei der Oxydation mit Chromsäure dieselben

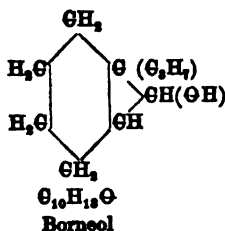
(1) Pelouze, Compt. rend. **11**, 365. — (2) Jahresber. f. 18 312; f. 1855, 507 Anm. (1); f. 1859, 344 Anm. (4). — (3) Jahresb f. 1859, 344. — (4) Jahresber. f. 1859, 346. — (5) Jahresber. f. 18 454. — (6) Dieser Bericht: „Zucker". — (7) Jahresber. f. 1866, 310. (8) Ann. Chem. Pharm. **166**, 320.

Producte. Auch bei der Oxydation von Phoron mit Salpetersäure entsteht neben Oxalsäure die Säure $C_6H_{10}O_4$. Nach den Angaben von Schwanert (1) dargestelltes *Camphren* $C_9H_{14}O$ (2) verhielt sich bei der Oxydation mit Chromsäure insofern anders als das Phoron, dafs sich, während im Uebrigen das Oel wie dort verschwand, eine graugrün gefärbte, zum Theil krümliche, zum Theil pulverförmige Masse bildete. Die davon abfiltrirte grüne Flüssigkeit enthielt Essigsäure und die Säure $C_6H_{10}O_4$. Das feste Oxydationsproduct war Schwanert's (3) Camphrensäure, welche mit der von Hofmann (4) aus Cuminsäure dargestellten Insolinsäure und der von Hirzel und Beilstein (5) durch Oxydation der Xylylsäure erhaltenen Säure $C_6H_2(CH_3)(CO_2H)_2$ identisch ist. Unter den bei der Oxydation des Camphrens durch Salpetersäure entstehenden Producten wurde die Säure $C_6H_{10}O_4$ nachgewiesen. Aus Seinen Versuchen folgert Kachler, dafs das Camphren von Schwanert keine selbstständige Verbindung, sondern vielmehr ein Gemisch von Phoron mit wahrscheinlich wechselnden Mengen von Kohlenwasserstoffen ist, aus denen bei der Oxydation die Insolinsäure entsteht. Am Schlusse Seiner Abhandlung giebt Kachler die folgenden Constitutionsformeln :

Campher-derivate.

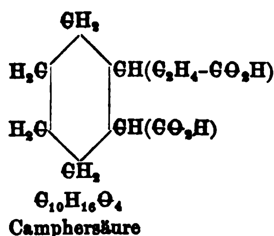


$C_{10}H_{16}O$
Campher

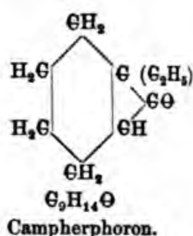


$C_{10}H_{18}O$
Borneol

(1) Jahresber. f. 1862, 464. — (2) Jahresber. f. 1857, 488. — (3) Jahresber. f. 1862, 465. — (4) Jahresber. f. 1855, 481. — (5) Jahresber. f. 1866, 361.



$C_{10}H_{16}O_4$
Camphersäure



$C_9H_{14}O$
Campherphoron.

Chinone gegen Phenole.

H. Wichelhaus (1) erhielt durch Einwirkung von Phenolen auf Chinone Verbindungen, als deren Repräsentant der von Ihm als Phenochinon bezeichnete Körper $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}O\text{-}O\text{-}C_6H_5\\ O\text{-}O\text{-}C_6H_5\end{matrix}\right.$ betrachtet werden kann. Derartige Verbindungen entstehen auch bei der Oxydation von Phenolen, insofern hierbei zuerst Chinone gebildet werden, die dann ihrerseits auf die betreffenden Phenole reagiren. — Bringt man Chinon mit einer Lösung von Phenol zusammen, so geht *Phenochinon* in Lösung, indem Hydrochinon (und Chinhydron) gebildet wird :



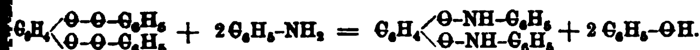
$$2\,C_6H_4O_2 + 2\,C_6H_6O = C_{18}H_{14}O_4 + C_6H_6O_2.$$

Das Phenochinon erhielt Wichelhaus auch durch Oxydation von Phenol mit Chromsäure. Dabei entsteht zuerst Chinon, welches bei einzelnen Operationen in Substanz erhalten wurde, und dieses vereinigt sich dann mit Phenol zu Phenochinon. Zur Darstellung des letzteren versetzt man eine Lösung von 30 g reinem Phenol in warmem Wasser mit 75 g Chromsäure, kocht das Gemisch unter häufigem Umschütteln eine halbe Stunde lang am Rückflufskühler, destillirt ab und schüttelt das gelbgefärbte Destillat mit Aether aus, der das Phenochinon beim Verdunsten als dunkelrothe krystallinische Masse hinterläfst. Durch Sublimation in gelinder Wärme erhält man rothe Nadeln, welche auf den breiteren Flächen grünen Reflex zeigen. Das Phenochinon besitzt einen schwachen stechenden Geruch,

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 248 u. 846.

schmilzt bei 71°, ist sehr flüchtig und löst sich bereits in kaltem Wasser, noch leichter in Alkohol und Aether. Bei längerem Aufbewahren zersetzt es sich theilweise. Durch Chromsäure wird es in der Kälte nicht verändert. Es bildet keine Salze. Bei Behandlung mit Alkalien oder Säuren tritt leicht Spaltung ein, indem dabei Phenol und Chinon entstehen. Auf Zusatz von Kali färbt es sich blau, durch Baryt oder Ammoniak grün. Bei Versuchen, die Dampfdichte des Phenochinons zu bestimmen, zersetzte es sich beim Erhitzen im Anilindampf; es wurde dabei Phenol und ein harziger Körper gebildet. Durch schweflige Säure wird es in Hydrochinon übergeführt. Mit Brom liefert es Dibromphenol, mit Salpetersäure Dinitrophenol. Bringt man Phenochinon mit Anilin zusammen, so entsteht neben Phenol das von Hofmann (1) durch Einwirkung von Anilin auf Chinon erhaltene *Chinon-Anilid*. Dasselbe besitzt jedoch nicht die von Hofmann dafür gegebene Formel $C_{18}H_{14}N_2O_2$, sondern $C_{18}H_{16}N_2O_2$. Es bildet sich nach der Gleichung:

Chinone gegen Phenole



$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}O-O-C_6H_5\\O-O-C_6H_5\end{matrix}\right. + 2\,C_6H_5\text{-}NH_2 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}O\text{-}NH\text{-}C_6H_5\\O\text{-}NH\text{-}C_6H_5\end{matrix}\right. + 2\,C_6H_5\text{-}OH.$$

Wichelhaus ist der Ansicht, dafs dem *Chinhydron* die Formel $C_{18}H_{14}O_6 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}O\text{-}O\text{-}C_6H_4\text{-}OH\\O\text{-}O\text{-}C_6H_4\text{-}OH\end{matrix}\right.$ zukomme. — Versetzt man eine concentrirte Lösung von Pyrogallol (1 Mol.) mit Chinon (1 Mol.), so erhält man eine roth gefärbte Lösung, aus der sich sogleich das gebildete *Pyrogallo-Chinon* $C_{18}H_{14}O_8 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}O\text{-}O\text{-}C_6H_3(OH)_2\\O\text{-}O\text{-}C_6H_3(OH)_2\end{matrix}\right.$ als krystallinische Masse ausscheidet, während das entstandene Hydrochinon in Lösung bleibt:



$$2\,C_6H_4O_2 + 2\,C_6H_6O_3 = C_{18}H_{14}O_8 + C_6H_6O_2.$$

Man filtrirt ab, wäscht mit Wasser und krystallisirt aus Alkohol um, oder sublimirt die getrocknete Krystallmasse.

(1) Jahresber. f. 1863, 415.

Chinone gegen Phenole.

Es bildet ziegelrothe, in Wasser unlösliche Nadeln, die noch nicht bei 200° schmelzen und bei dieser Temperatur unter theilweiser Zersetzung sublimiren. Durch Alkalien wird es zersetzt, indem vorübergehend lebhafte Färbungen auftreten. Mit Ammoniak erhält man eine blaue Lösung, die aber bald mifsfarbig wird. — Bei der Oxydation mit Chromsäure liefert das Pyrogallol das von Girard (1) beschriebene *Purpurogallin*, dem jedoch nicht die Formel $C_{20}H_{16}\Theta_9$, sondern $C_{18}H_{14}\Theta_9 = H\Theta\text{-}C_6H_3\left<\begin{matrix}\Theta\text{-}\Theta\text{-}C_6H_3(\Theta H)_2\\ \Theta\text{-}\Theta\text{-}C_6H_3(\Theta H)_2\end{matrix}\right.$ zukommt. Dabei entsteht wohl vorübergehend das Oxychinon $H\Theta\text{-}C_6H_3\left<\begin{matrix}\Theta\\ |\\ \Theta\end{matrix}\right.$, welches wie das Chinon selbst auf Pyrogallol einwirkt. Zur Darstellung des Purpurogallins verwendet man zweckmäfsig gleiche Theile von Pyrogallol und Chromsäure. Man läfst die Pyrogallollösung in die gut gekühlte verdünnte Lösung der Chromsäure unter beständigem Umschütteln langsam eintropfen, schüttelt darauf mit Aether aus und krystallisirt den beim Verdunsten desselben hinterbleibenden Rückstand aus heifsem Alkohol um, wobei jedoch eine theilweise Zersetzung eintritt. Man erhält hellroth gefärbte kleine verfilzte Nadeln, deren Schmelzpunkt über 220° liegt. Beim Sublimiren zersetzt es sich gröfstentheils. Es löst sich kaum in Wasser und ist schwerlöslich in Alkohol, Chloroform und Benzol. — Reaction mit Chinon zeigen *Kresol*, *Thymol*, *Resorcin*, *α*- und *β-Naphtol*, während *Mannit*, *Traubenzucker* und *Rohrzucker* unverändert bleiben. In gleicher Weise wie Chinon verhält sich das *Thymochinon*, während das schwer reducirbare *Anthrachinon* nicht reagirte. Bei Einwirkung von *Trichlorchinon* auf Hydrochinon oder Pyrogallol entsteht unter vollständiger Elimination des Chlors *Chinhydro* resp. *Pyrogallo-Chinon*. *Tetrachlorchinon* wird erst bei

(1) Jahresber. f. 1869, 445.

Erhitzen mit Pyrogallol in zugeschmolzenen Röhren auf 100° zu *Tetrachlorhydrochinon* reducirt. *Thiophenol* $C_6H_5(SH)$ wirkt auf Chinon reducirend ein. Die gelben Nadeln des letzteren werden zuerst grün, indem Chinhydron entsteht, und verwandeln sich nach einigem Stehen mit Thiophenol in weifses Hydrochinon; ein dem Phenochinon entsprechendes Product scheint sich hierbei nicht zu bilden.

V. Merz und W. Weith (1) haben versucht, das Chlor der Chloranilsäure $C_6Cl_2(OH)_2(O_2)''$ durch Hydroxyl zu ersetzen. Beim Schmelzen der Chloranilsäure mit Kali im Wasserstoffstrom bei 150 bis 170° entstand Chlorkalium und *Oxalsäure*. Beim Erhitzen von chloranils. Kalium mit essigs. Kalium und Wasser auf 170° wurde unter Abscheidung von viel Kohle Kohlensäure gebildet. Dasselbe Resultat wurde beim Erhitzen von chloranils. Kalium mit Wasser erhalten. Erhitzt man chloranils. Kalium für sich, so verpufft es. Dabei entsteht Kohle und Kohlensäure, wonach das chloranils. Kalium unter verschiedenen Bedingungen nach der Gleichung : Dichlordioxychinon (Chloranilsäure).



$$C_6Cl_2K_2O_4 = 2\,KCl + 2\,CO_2 + 4\,C$$

zerfällt.

C. Liebermann (2) theilte Seine (3) Untersuchung über das Naphtazarin (Dioxynaphtochinon) $C_{10}H_4(O_2)(OH)_2$ ausführlicher mit. Naphtazarin.

V. Wartha (4) hat Seine (5) Versuche über die Bildung des *Alizarins* beim Schmelzen von Anthrachinon mit Kali wiederholt, da es Graebe und Liebermann (6) nicht gelang, auf diese Weise Alizarin zu erhalten. Wartha fand Seine frühere Angabe, dafs Anthrachinon mittelst Kali direct zu Alizarin oxydirt werden kann, vollkommen bestätigt. Anthrachinon gegen Kali.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 462. — (2) Ann. Chem. Pharm. 162, 328. — (3) Jahresber. f. 1870, 567. — (4) Ann. Chem. Pharm. 161, 305. — (5) Jahresber. f. 1870, 630. — (6) Jahresber. f. 1870, 630.

α-Dinitro-anthrachinon.

R. Boettger und Th. Petersen (1) erhielten das *α*-Dinitroanthrachinon (2) durch mehrstündiges Kochen von Anthrachinon oder *α*-Mononitroanthrachinon mit überschüssiger rother rauchender Salpetersäure von 1·52 spec. Gew. Salpetersäure von weniger als 1·44 spec. Gew. greift darin gelöstes Anthrachinon selbst bei längerem Kochen so gut wie gar nicht an.

Monooxyanthrachinon.

C. Liebermann (3) machte weitere Mittheilung über das Monooxyanthrachinon (4) $C_{14}H_7O_2(OH)$. Eine dem Monooxyanthrachinon sehr ähnliche Verbindung fand Schunk (5) unter den bei der Darstellung des Alizarins aus Anthracen entstehenden Nebenproducten auf. Er nannte sie Anthraflavinsäure. Perkin (6) fand darauf, daſs der Anthraflavinsäure die Formel $C_{14}H_8O_4$ zukommt. Diese Formel wurde durch Auerbach bestätigt. Liebermann hat nun ein Ihm von J. Gessert als „Anthraflavinsäure" übersandtes Product (7) untersucht und gefunden, daſs dasselbe die Zusammensetzung des Oxyanthrachinons $C_{14}H_8O_3$ besaſs. Es zeigte die früher für das Oxyanthrachinon angegebenen Eigenschaften. Aus Alkohol krystallisirt das Oxyanthrachinon beim Verdunsten in Nadeln, beim Erkalten heiſser concentrirter Lösungen in gelben Plättchen. Aus heiſsem Eisessig krystallisirt es in langen Nadeln. Das *Baryumsalz* desselben läſst sich durch Abdampfen nicht gewinnen. Kohlensäure fällt aus der Lösung des Oxyanthrachinons in Barytwasser dasselbe wieder aus. Beim Kochen zersetzt das Oxyanthrachinon das kohlens. Baryum, indem Kohlensäure entweicht und Oxyanthrachinonbaryum entsteht. In derselben Weise zersetzt es kohlens. Calcium.

(1) J. pr. Chem. [2] 6, 461. — (2) Jahresber. f. 1871, 543. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 868. — (4) Jahresber. f. 1871, 545. — (5) Jahresber. f. 1871, 490. — (6) Daselbst. — (7) Dieses Product war wohl dasselbe, welches auch Auerbach untersuchte. Es enthielt geringe Mengen von Alizarin (resp. Purpurin), jedoch kein Anthrachinon und kein Anthrahydrochinon.

Beim Abkühlen einer kochenden concentrirten Lösung von Oxyanthrachinon in Barytwasser schied sich ein halbkrystallinisches rothes Baryumsalz aus, das nach raschem Auswaschen und Trocknen bei 130° 22 Proc. Baryum enthielt. Durch Zersetzung einer gewogenen Menge desselben mit Salzsäure wurden daraus 76·4 Proc. Oxyanthrachinon erhalten. Die Formel $(C_{14}H_7O_3)_2Ba$ verlangt 76·9 Proc. Oxyanthrachinon und 23·4 Proc. Baryum. In concentrirtem kaltem Barytwasser löst sich Oxyanthrachinon völlig klar auf, nach einigen Minuten scheidet sich aber ein rothes Baryumsalz aus, welches wahrscheinlich ein basisches Salz ist. Bei längerem Auswaschen geht es in das neutrale Salz über. Das beim Erhitzen von Oxyanthrachinon mit Essigsäureanhydrid auf 160° entstehende *Oxacetylanthrachinon* $C_{14}H_7O_2(C_2H_3O_2)$ krystallisirt aus Alkohol in kleinen verfilzten fast farblosen Nadeln, die bei 158° schmelzen. Beim Zersetzen einer gewogenen Menge desselben mit Natronlauge und Fällen mit Salzsäure lieferte es 83·3 Proc. Oxyanthrachinon (ber. 84·2 Proc.). Monooxyanthrachinon.

Nach W. H. Perkin (1) läſst sich Anthraflavinsäure (2) unzersetzt sublimiren. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 160° entsteht *Diacetyl-Anthraflavinsäure,* die bei ca. 228° schmilzt. Bei Einwirkung von Benzoylchlorid liefert die Anthraflavinsäure die *Dibenzoyl-Anthraflavinsäure.* Anthraflavinsäure.

W. A. Tilden (3) empfiehlt zur Darstellung der Chrysamminsäure (Tetranitro - Dioxyanthrachinon) $C_{14}H_2(NO_2)_4(OH)_2O_2$ (4) Barbados - Aloë zu verwenden. Braune, aber nicht zu dunkle Stücke kocht man mit dem 7 bis 8fachen Gewicht Wasser, das man mit etwas Salzsäure schwach angesäuert hat, aus, läſst in der Kälte 24 Stunden lang stehen und dampft die abgegossene Flüssigkeit zur Syrupsconsistenz ein. Das nach 48stündigem Stehen Tetranitro-Dioxyanthrachinon.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 996 (Corresp.). — (2) Jahresber. f. 1871, 490. — (3) Chem. News 25, 244; Pharm. J. Trans. [3] 2, 845. — (4) Jahresber. f. 1868, 480.

Tetranitro-Dioxyanthrachinon.

ausgeschiedene *Barbaloïn* wird abgeprefst und durch Behandlung mit Salpetersäure in Chrysamminsäure übergeführt. Zur weiteren Reinigung löst man das Kaliumsalz der so dargestellten Säure in einer beträchtlichen Menge von kochendem Wasser und säuert mit Essigsäure stark an. Beim Erkalten scheidet sich die Chrysamminsäure zusammen mit einer geringen Menge längerer rother Nadeln aus. Man löst letztere durch gelindes Erwärmen, filtrirt ab und wäscht aus. Tilden beschreibt das *Kaliumsalz*, das *Baryumsalz* und das *Bleisalz*. Saure Salze oder Doppelsalze konnten nicht erhalten werden.

Säuren der Fettreihe. Organische Salze und Ammoniak.

H. Lutschak (1) hat verschiedene Salze organischer Säuren auf ihre Verbindungsfähigkeit mit Ammoniak untersucht, um den von Mendelejeff (2) nachgewiesenen Zusammenhang zwischen den Mengen NH_3 und H_2O, die sich an Salze addiren können, näher zu verfolgen. Das *essigs. Zink* $(C_2H_3O_2)_2Zn + 3H_2O$ giebt bei 100° zwei Moleküle H_2O ab. Beim Ueberleiten von trockenem Ammoniakgas über das so getrocknete Salz wurde die Verbindung $(C_2H_3O_2)_2Zn . NH_3 . H_2O$ erhalten, welche von Wasser unter Abscheidung von Zinkoxyd zersetzt wird. Aus *valerians. Zink* wurde die Verbindung $(C_5H_9O_2)_2Zn . 2NH_3$ erhalten. Das *milchs. Zink*, welches mit $3H_2O$ krystallisirt, gab die Verbindung $(C_3H_5O_3)_2Zn . 3NH_3$, *bernsteins. Zink* addirte $3NH_3$. Phosphors. Magnesium nahm nach dem Trocknen bei 100° kein Ammoniak auf.

Polyvalente Säuren und Phosphoroxychlorid.

Anschliefsend an Seine (3) Untersuchung der Einwirkung des Phosphoroxychlorids auf Salicylsäure kam

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 30 (Corresp.). — (2) Deutsch. c Ges. Ber. 1870, 422. — (3) Vgl. diesen Bericht : Säuren, aromatische

H. Schiff (1) zu dem Resultate, daſs das Oxychlorid allgemein polyvalente Säuren in Anhydride umzuwandeln scheint. Es entsteht hierbei stets Metaphosphorsäure, deren Bildung als das Resultat von zwei aufeinander folgenden Umsetzungen anzusehen ist. Die anfangs gebildete Orthophosphorsäure wird durch einen Ueberschuſs des Oxychlorids in Metaphosphorsäure umgesetzt, wie dieſs ein directer Versuch ergab.

Hydrate einbasischer Säuren der Fettreihe.

E. Grimaux (2) hat theoretische Betrachtungen über die Hydrate der einbasischen fetten Säuren angestellt. Er gelangt dabei zu folgenden Schlüssen : 1) Die Hydrate der einbasischen fetten Säuren, oder wenigstens der ersten Glieder der Reihe sind als Glycerine von geringer Beständigkeit aufzufassen. 2) Die einbasischen fetten Säuren erscheinen bei niederer Temperatur als anhydrische Condensationsproducte dieser Glycerine. Bei erhöhter Temperatur sind sie directe Anhydride. 3) Die Lösung einer einbasischen fetten Säure ist nicht nur eine Auflösung, sondern es findet Hydratbildung und Spaltung des condensirten Anhydrids statt. Indem analog wie in den Glycerinen die Wasserstoffatome der Hydroxylgruppen auch in den Säurehydraten durch Säureradicale vertreten werden können, entstehen gewissermaſsen zusammengesetzte Säuren, von denen einige Salze bekannt sind, welche bisher als molekulare Verbindungen betrachtet wurden, sich aber nunmehr als atomistische Verbindungen auffassen lassen. Der Satz von Kekulé : daſs an ein und dasselbe Kohlenstoffatom mehr als eine Hydroxylgruppe nicht gelagert sein könne, kann wie die Erfahrung beweist, nicht mehr in seiner ganzen Strenge aufrecht erhalten werden.

Cyankohlensäureäther.

A. Weddige (3) macht vorläufige Mittheilung über die Darstellung des Cyankohlensäureäthers durch Einwirkung

(1) Ann. Chem. Pharm. **163**, 229. — (2) Bull. soc. chim. [2] **18**, 535. — (3) J. pr. Chem [2] **6**, 117; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 606 (Corresp.).

Cyankohlensäureäther. von Phosphorsäureanhydrid auf den Aethyläther der Oxaminsäure. 3 Th. Phosphorsäureanhydrid mit 2 Th. Oxamäthan gemengt werden aus kleinen Retorten destillirt. Das Destillat wird mit Wasser gewaschen, getrocknet und fractionirt. Die bei 115 bis 116° übergehende wasserhelle Flüssigkeit ist den Analysen zufolge Cyankohlensäureäther $CN\text{-}CO O C_2H_5$. Derselbe ist unzersetzt destillirbar, besitzt einen ätherischen stechenden Geruch, ist in Wasser fast unlöslich und zersetzt sich bei längerer Berührung mit demselben in Blausäure, Kohlensäure und Alkohol. Bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak bildet sich unter Erwärmung ein in langen Prismen krystallisirender Körper, welcher das Amid der Cyankohlensäure zu sein scheint.

An diese Mittheilung anknüpfend erwähnt L. Henry (1), dafs Er bereits früher (2) die Andeutung gegeben habe, dafs durch Einwirkung von PCl_5 und PBr_5 die Aether der Amidosäuren in solche der Cyansäuren übergehen könnten. Indem Er PCl_5 auf Oxaminsäureäther einwirken liefs, erhielt Er durch Destillation der Reactionsmasse eine bei ungefähr 115° siedende farblose Flüssigkeit, welche von Wasser unter Bildung von Blausäure langsam zersetzt wird. Die erhaltene Quantität des in Frage stehenden Körpers war zu gering, um ihn mit Erfolg zu prüfen. PCl_5 entzieht den Amiden im Allgemeinen Wasser, jedoch wird im Augenblick der Zersetzung des PCl_5 und $POCl_3$ durch Wasser der gröfste Theil des gebildeten Productes zerstört. Dadurch dafs Weddige das einzige Wasser entziehende Mittel anwandte, welches den Körper im Zustand der Reinheit zu liefern fähig ist, gelangte Er zu Erfolg.

Mit Bezugnahme auf die erwähnten Arbeiten theilen R. Wagner und B. Tollens (3) mit, dafs es Ihnen gelungen sei den Cyankohlensäureallyläther darzustellen.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 946. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1869, 711; Compt. rend. 71, 814. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 1045.

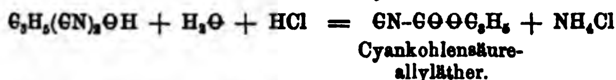
Cyankohlensäureäther.

Tollens(1) erwähnt eine Verbindung des Allylalkohols mit zwei Cyan, erhalten durch Einleiten von Cyangas in Allylalkohol. Rauchende Salzsäure wirkt unter Erwärmung auf das Allylalkoholcyanür ein, und neben einem weifsen krystallinischen Körper bildet sich eine ätherische Flüssigkeit, durch Abgiefsen trennbar. Diese lieferte bei der Destillation neben chlorallylhaltiger Flüssigkeit ein zwischen 133 und 136° übergehendes flüssiges Product von senfartigem Geruch. Die Analyse der bei 135° rectificirten Flüssigkeit zeigt, dafs sie der Cyankohlensäureallyläther $CN\text{-}COOC_3H_5$ ist. Der oben erwähnte krystallinische Körper erwies sich als ein Gemenge von Chlorammonium und Oxamid. Es hat sich also das Allylalkoholcyanür mit Salzsäure in der Kälte so zersetzt, dafs gleichzeitig zwei Reactionen vor sich gehen :



$$C_3H_5(CN)_2OH + H_2O + HCl = C_3H_5Cl + (CONH_2)_2$$

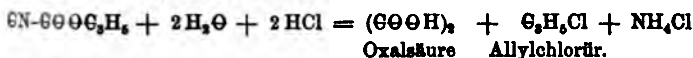
Allylchlorür — Oxamid



$$C_3H_5(CN)_2OH + H_2O + HCl = CN\text{-}COOC_3H_5 + NH_4Cl$$

Cyankohlensäureallyläther.

Mit heifser Salzsäure geht die Reaction weiter, indem der entstandene Cyankohlensäureallyläther Oxalsäure liefert :



$$CN\text{-}COOC_3H_5 + 2H_2O + 2HCl = (COOH)_2 + C_3H_5Cl + NH_4Cl$$

Oxalsäure — Allylchlorür.

Kohlensäure- und Sulfokohlensäurederivate des Isobutylalkohols.

E. Mylius (2) hat die Kohlensäure und Sulfokohlensäurederivate des Isobutylalkohols untersucht. Durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Isobutylalkohol erhielt Er den *Isobutylchlorkohlensäureäther* $\left.{C_4H_9O \atop Cl}\right\rangle CO$. Derselbe stellt eine dem Aethylchlorkohlensäureäther sehr ähnliche Flüssigkeit dar, welche sich bei der Destillation bei 130 bis 140° grofsentheils zersetzt. Wasser zersetzt den Körper unter Bildung von Kohlensäure schon bei gewöhnlicher

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 621. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 972.

Kohlensäure- und Sulfokohlensäurederivate des Isobutylalkohols.

Temperatur. Durch Einwirkung von Ammoniak wurde aus dem Aether das *Isobutylurethan* $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_4H_9O}{NH_2}\rangle CO$ (1) erhalten, welches bei 206 bis 207° siedet und bei 55° schmilzt. Die Reinheit der Substanz wurde durch Elementaranalyse festgestellt. Durch Vermischen ätherischer Lösungen des Chlorkohlensäureäthers und Anilins wurde das *Phenylbutylurethan* $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_4H_9O}{NH . C_6H_5}\rangle CO$ in zarten weifsen Nadeln erhalten, welche bei 80° schmelzen und bei 216° sieden unter theilweiser Spaltung in Phenylcyanat und Butylalkohol. — Der *Toluylcarbaminsäurebutyläther* $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_4H_9O}{NH . C_7H_7}\rangle CO$, durch Einwirkung von flüssigem bei 198° siedendem Toluidin erhalten, ist flüssig, erstarrt noch nicht bei —10° und siedet bei 275 bis 280° unter theilweiser Spaltung. — *Butylxanthons. Kalium* $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_4H_9O}{KS}\rangle CS$ bildet sich, wenn Schwefelkohlenstoff zu einer Lösung von Kaliumhydrat in Butylalkohol hinzugefügt wird, indem die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei erstarrt. Aus Alkohol umkrystallisirt erscheint das Salz in gelblichweifsen Nadeln. Es liefert bei der trocknen Destillation Kohlenoxyd, Butylsulfide und Schwefelkalium. Aus Natriumbutylalkoholat und Schwefelkohlenstoff wird das *butylxanthons. Natrium* erhalten, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aetherweingeist, im übrigen dem Kalisalze gleichend. Der *Butylxanthonsäureäthyläther* bildet sich bei Einwirkung von Aethyljodid auf das Kaliumsalz leicht bei 100° und wird durch Wasser abgeschieden. Gelbes Liquidum von unangenehmem Geruch und anisartigem Geschmack. Siedep. 227 bis 228°, spec. Gew. bei 17° = 1·003. *Butylxanthonsäurebutyläther* $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_4H_9O}{C_4H_9S}\rangle CS$ auf gleiche Weise erhalten, siedet bei 247 bis 250°, spec. Gew. bei 12° = 1·00

(1) Vgl. Humann, Jahresber. f. 1855, 613.

Butylxanthonsäureamyläther entsteht bei Einwirkung von Amyljodid auf das Kaliumsalz doch erst bei etwa 140°. Siedet bei 265 bis 270° unter Zersetzung. *Butyldioxysulfocarbonat* $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_4H_9O\text{-}CS}{C_4H_9O\text{-}CS}>S_2$ bildet sich bei Einleitung von Chlor in eine Lösung des butylxanthons. Kaliums als schwere ölige Flüssigkeit, welche bei —10° noch nicht erstarrt und nicht ohne Zersetzung destillirt. Natrium regenerirt aus der Verbindung wieder butylxanthons. Salz. Eine ätherische Lösung des Körpers setzt bei der Behandlung mit Ammoniak Schwefel in Krystallen ab und bildet neben butylxanthons. Salz das *halbgeschwefelte Butylurethan* $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_4H_9O}{NH_2}>CS$. Grofse gelblichweifse rhombische Tafeln, welche bei 36° schmelzen und bei der Destillation grofsentheils in Cyansäure und Butylmercaptan zerfallen. Anilin wirkt auf das Butyldioxysulfocarbonat in complicirterer Weise ein. Es entsteht neben phenylsulfocarbamins. Butyläther Diphenylharnstoff. Vermeidet man jedoch Erwärmung und setzt nach der Schwefelabscheidung Salzsäure hinzu, so erhält man die berechnete Ausbeute von *halbgeschwefeltem Phenylbutylurethan* $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_4H_9O}{NH.C_6H_5}>CS$. Dasselbe schmilzt bei 75°, schmeckt bitter und riecht angenehm, es destillirt nicht ohne Zersetzung.

Kohlensäure- und Sulfokohlensäurederivate des Isobutylalkohols.

Fr. Matthey (1) hat auf Veranlassung von A. Geuther die bei der Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Phosgenäther und Aethyljodid entstehenden Producte untersucht (2). Mehr als die Hälfte des Reactionsproductes

Phosgenäther gegen Aethyljodid und Natrium.

(1) J. pr. Chem. [2] 6, 160. — (2) Die Einwirkung des Natriums ist sehr heftig. Zur Mäfsigung derselben umgiebt man das Kölbchen, in dem sich das Gemisch von 1 Th. Phosgenäther (15 bis höchstens [illegible] g) mit 2 Th. Aethyljodid befindet, am besten mit einer Kältemischung, [illegible]gt 0·25 Th. Natrium in dünnen Scheiben zu und verbindet sofort mit [e]inem Rückflufskühler, durch dessen offenes Ende man 2 Th. wasser[fr]eien Aether zulaufen läfst. Die Reaction wird schliefslich durch Er[w]ärmen auf 70 bis 80° vollendet.

Phosgenäther gegen Jodäthyl und Natrium.

destillirte zwischen 120 bis 130° und bestand hauptsächlich aus *Kohlensäureäther*, dem noch kohlenstoff- und wasserstoffreichere, nicht näher untersuchte Verbindungen beigemengt waren. Die oberhalb 130° siedenden Producte konnten durch fractionirte Destillation nicht getrennt werden. Sie wurden mit starker Natronlauge in zugeschmolzenen Röhren so lange erhitzt, bis ihr Volum sich nicht mehr verminderte. Die dabei gebildeten Producte waren Kohlensäure, Aethylalkohol und *Diäthylaceton* $C_3H_4(C_2H_5)_2O$, woraus hervorgeht, dafs die ursprüngliche Flüssigkeit *Diäthyldiacetsäureäther* (*Diäthylacetonkohlensäureäther*) $C_{10}H_{18}O_3$ (1) enthielt. Aufser diesen Verbindungen wurden noch zwei andere erhalten. Die eine ist eine farblose ölige bei 179° (corr. bei 182·5°) siedende Flüssigkeit $C_9H_{18}O_2$; spec. Gew. = 0·898 bei 12°. Sie besitzt einen an Terpentin erinnernden Geruch und einen brennenden hinten nach bitteren Geschmack. Sie reagirt neutral und wird durch Natronlauge nicht verändert. Die zweite Verbindung ist ein gelbliches nicht unzersetzt bei 249° siedendes Oel, dessen Geruch und Geschmack dem der vorigen Verbindung gleicht. Sein spec. Gew. ist bei 12° = 0·934. Es ist dickflüssig und bei Winterkälte zähe. Seine Zusammensetzung ist $C_{20}H_{34}O_3$.

Schwefelkohlensäureäther.

F. Salomon (2) hat die Aether der Schwefelkohlensäuren untersucht. Durch eine Arbeit von Schmitt und Glutz (3) auf die Existenz von isomeren Schwefelkohlensäureäthern geführt, stellt Er folgende Reihe von Aethern, vom Kohlensäureäther aufsteigend, als möglich hin: $CO\begin{cases}SC_2H_5\\OC_2H_5\end{cases}$ *Carbonyloxysulfodiäthyl*, $CS\begin{cases}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{cases}$ *Carbsulfürdioxydiäthyl*, $CO\begin{cases}SC_2H_5\\SC_2H_5\end{cases}$ *Carbonyldisulfodiäthyl*, $CS\begin{cases}SC_2H_5\\OC_2H_5\end{cases}$ *Carbsulfüroxysulfodiäthyl*, $CS\begin{cases}SC_2H_5\\SC_2H_5\end{cases}$ *Carbsulfürdisulfodi-*

(1) Jahresber. f. 1865, 306. — (2) J. pr. Chem. **6**, 433. — (3) Jahresber. f. 1868, 574.

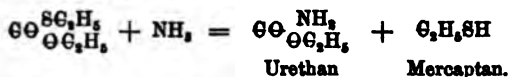
äthyl. Das *Carbonyloxysulfodiäthyl* erhält man durch Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Natriummercaptid. Schwefelkohlensäure-äther. Eine ätherische Lösung von Mercaptan wurde mit der entsprechenden Menge Natrium unter Abkühlung versetzt und zu dem Reactionsproduct Chlorkohlensäureäther tropfenweise zugegeben. Nach beendeter Reaction scheidet sich auf Zugabe von Wasser der Aether, die neue Verbindung enthaltend, als Schicht auf der Oberfläche ab. Nach dem Verdunsten des Aethers wurde der Rückstand der Destillation unterworfen und der zwischen 150 und 156° siedende Antheil nochmals fractionirt. Das bei 156° Uebergehende ergab bei der Analyse Zahlen von guter Uebereinstimmung mit der Formel $\mathrm{C\Theta}\left\{\begin{matrix}\mathrm{SC_2H_5}\\ \mathrm{\Theta C_2H_5}\end{matrix}\right.$. Der Körper stellt eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit dar, von einem Geruche, der an faules Obst erinnert, und von aromatischem Geschmack, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, spec. Gew. 1·0285 bei 18°. Die Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf die Verbindung erfolgt nach folgender Gleichung:



$$\mathrm{C\Theta}^{\mathrm{SC_2H_5}}_{\mathrm{\Theta C_2H_5}} + 2\,\mathrm{K\Theta H} = \mathrm{C\Theta}^{\mathrm{\Theta K}}_{\mathrm{\Theta K}} + \mathrm{C_2H_5SH} + \mathrm{C_2H_5\Theta H}$$

Kaliumcarbonat Mercaptan.

Ammoniak dagegen wirkt in folgender Weise ein:



$$\mathrm{C\Theta}^{\mathrm{SC_2H_5}}_{\mathrm{\Theta C_2H_5}} + \mathrm{NH_3} = \mathrm{C\Theta}^{\mathrm{NH_2}}_{\mathrm{\Theta C_2H_5}} + \mathrm{C_2H_5SH}$$

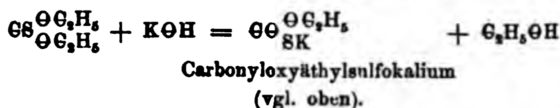
Urethan Mercaptan.

Durch Wasser wird der Aether in zugeschmolzenen Röhren bei 160° gespalten in Kohlensäure, Mercaptan und Alkohol. Durch diese Reactionen kann die Constitution der Verbindung als vollkommen festgestellt betrachtet werden. Durch Zersetzung von Xanthogensäureäther mit weingeistiger Kalilösung hatte Debus (1) ein Salz erhalten, dem man die

(1) Vgl. Salomon, J. pr. Chem. [2] 5, 476; Jahresber. f. 1850, 462 ff.

Schwefelkohlensäure-äther.

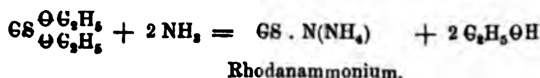
Formel $CS^{\Theta C_2H_5}_{\Theta K}$ beilegen sollte. Läſst man jedoch Bromäthyl auf dieses Salz einwirken, so erhält man nicht, wie zu erwarten war, den Aether $CS^{\Theta C_2H_5}_{\Theta C_2H_5}$, sondern die Verbindung $C\Theta^{SC_2H_5}_{\Theta C_2H_5}$, und man muſs daher annehmen, daſs bei Behandlung des Xanthogensäureäthers mit Kaliumhydroxyd das Kalium den Schwefel an sich reiſst und so das Carbonyloxyäthylsulfokalium $C\Theta^{\Theta C_2H_5}_{SK}$ entsteht. Das auf beschriebene Weise erhaltene Carbonyloxysulfodiäthyl hat den Siedepunkt 156° und stimmt in allen Eigenschaften mit dem früher beschriebenen überein. Das isomere *Carbsulfürdioxydiäthyl* wird nach Debus (1) erhalten durch Erhitzen des Aethyldisulfocarbonsulfids $\begin{matrix} CS^{\Theta C_2H_5} \\ S_2 \\ CS_{\Theta C_2H_5} \end{matrix}$ (aus xanthogens. Kalium und Jod entstehend), wobei dasselbe in Schwefelkohlenstoff, Kohlenoxyd, Schwefel, Xanthogensäureäther und den Aether $CS^{\Theta C_2H_5}_{\Theta C_2H_5}$ zerfällt. Der Siedepunkt dieses Aethers läſst sich schwer bestimmen, weil die Trennung von den entstandenen Nebenproducten nicht leicht ist. Er liegt nach Debus bei 162°. Das spec. Gew. bei 19° fand Salomon = 1·031. Mit weingeistiger Kalilösung zerfällt der Aether nach folgendem Schema :



$$CS^{\Theta C_2H_5}_{\Theta C_2H_5} + K\Theta H = C\Theta^{\Theta C_2H_5}_{SK} + C_2H_5\Theta H$$

Carbonyloxyäthylsulfokalium (vgl. oben).

Die Einwirkung von Ammoniak verläuft in folgender Weise:



$$CS^{\Theta C_2H_5}_{\Theta C_2H_5} + 2\,NH_3 = CS\,.\,N(NH_4) + 2\,C_2H_5\Theta H$$

Rhodanammonium.

(1) Jahresber. f. 1850, 462.

Schwefelkohlensäureäther.

Carbonyldisulfodiäthyl. Schmitt und Glutz (1) erhielten die Verbindung durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Rhodanäthyl. Salomon erhielt dieselbe durch Einwirkung von flüssigem Phosgen auf Natriummercaptid nach dem oben beschriebenen Verfahren. Nach einmaliger Fraction wurde in theoretischer Menge ein Product erhalten, das bei 196° siedete und die von Schmitt und Glutz beschriebenen Eigenschaften zeigte. Mit Ammoniak giebt der Aether Mercaptan und Harnstoff, mit Kaliumhydroxyd Mercaptan und Kaliumcarbonat. — *Carbsulfüroxysulfodiäthyl.* Diese unter dem Namen Xanthogensäureäther bekannte, von Zeise entdeckte und von Debus (2) näher beschriebene Verbindung erhielt Salomon in kürzerer Zeit, indem Er Bromäthyl anstatt Chloräthyl auf das xanthogens. Kalium einwirken liefs. Der so erhaltene Aether siedet bei 200° und hat das spec. Gew. 1·085 bei 19°. Ueber die Nachweisung der Constitution des Körpers durch seine Zersetzungsproducte vergl. die Angaben von Debus und Schmitt und Glutz. — *Carbsulfürdisulfodiäthyl.* Dieser Aether unter dem Namen Trisulfocarbonsäureäther von Schweitzer und Löwig 1844 dargestellt und genauer von Debus untersucht, wurde von Husemann (3) mit Hülfe von Jodäthyl erhalten. Salomon liefs Bromäthyl auf trisulfocarbons. Salz wirken und es vollendete sich entgegengesetzt der Angabe Husemann's die Reaction in kürzester Zeit unter Erwärmung. Der Siedepunkt der so erhaltenen Verbindung ist 240°. Weingeistige Kalilösung wirkt auf den Aether in folgender Weise ein :

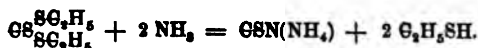


$$CS\begin{matrix}SC_2H_5\\SC_2H_5\end{matrix} + 2KOH = CO\begin{matrix}OC_2H_5\\SK\end{matrix} + C_2H_5SH + KSH \quad (4)$$

vgl. oben.

Mit Ammoniak liefert der Aether nicht Schwefelharnstoff, sondern Rhodanammonium und Mercaptan :

(1) Jahresber. f. 1868, 574. — (2) Jahresber. f. 1850, 462 ff. — (3) Jahresber. f. 1861, 344. — (4) Die Gleichung ist im Originale unrichtig.



$$CS{SC_2H_5 \atop SC_2H_5} + 2\,NH_3 = CSN(NH_4) + 2\,C_2H_5SH.$$

Eine vergleichende Zusammenstellung der Siedepunkte und der specifischen Gewichte der beschriebenen Verbindung giebt Anlaſs zu einigen theoretischen Betrachtungen, betreffs welcher wir auf die citirte Originalabhandlung verweisen.

Essigs. Salze und Jodblei.

Nach ihrem Verhalten gegen Jodblei theilt D. Tommasi (1) die essigs. Salze in drei Gruppen ein : 1) Essigs. Salze, welche sich mit Jodblei verbinden. Hierher gehört allein das Kaliumsalz. 2) Essigs. Salze, welche mit Jodblei die Erscheinung der doppelten Umsetzung geben. Essigs. Kupfer und Quecksilber. 3) Essigs. Salze, welche dem Jodblei gegenüber sich nur als Lösungsmittel verhalten. Essigs. Natrium, Ammonium, Lithium, Calcium, Baryum, Magnesium, Zink, Mangan, Eisen, Chrom, Kobalt, Aluminium und Uran.

Essigsäure-anhydrid und Zinnsäure.

Laurence (2) hat eine Verbindung von Essigsäureanhydrid mit Zinnsäure erhalten, indem Er 2 Th. Essigsäureanhydrid und 1 Th. bei 100° getrockneter Metazinnsäure im zugeschmolzenen Rohre 2 bis 3 Stunden lang auf 150° erhitzte. Die so erhaltene syrupöse Flüssigkeit erstarrte beim Erkalten zu langen Nadeln, welche abgepreſst und im Vacuum über Aetzkalk getrocknet zur Formel $SnO_2\left[\left\{{C_2H_3O \atop C_2H_3O}\right\}O\right]_2$ führten. Mit reinem wasserfreiem Aether gewaschen und alsdann im Vacuum getrocknet zeigten die Krystalle die Zusammensetzung $SnO_2\left\{{C_2H_3O \atop C_2H_3O}\right\}O$. An der Luft verwandeln sie sich in eine amorphe glasige Masse, deren Zusammensetzung $SnO_2 . C_2H_3O . OH$ ist.

Acetyljodür gegen Metalle.

Wie H. Gal (3) gefunden hat, wirkt granulirtes Zink,

(1) Compt. rend. 74, 125; Bull. soc. chim. [2] 17, 337; An chim. phys. [4] 25, 168. — (2) Compt. rend. 74, 1524. — (3) Bu soc. chim. [2] 17, 581; vgl. Wislicenus, Jahresber. f. 1871, 547.

sowie Natrium in Stücken lebhaft auf Acetyljodür ein, während Zinn und Quecksilber eine weniger lebhafte Reaction veranlassen. Die Producte der Einwirkung dieser verschiedenen Metalle auf das Acetyljodür sind nicht dieselben, bald erhält man krystallisirbare Essigsäure, bald Essigsäureanhydrid. Aufserdem bilden sich in äufserst geringer Menge zwei andere Körper, deren einer ein mit Leichtigkeit krystallisirendes Bromadditionsproduct liefert.

E. Mulder (1) hat die von Gal (2) gegebene Methode zur Darstellung von Acetylbromid und *Bromacetylbromid* modificirt. Der rothe Phosphor wurde in einer Retorte mit wenig Eisessig gemischt und das Brom in Eisessig gelöst unter Abkühlung allmälig eingetragen. Durch Destillation erhält man nahezu die theoretische Quantität Acetylbromid. Zur Darstellung von Bromacetylbromid werden 20 Gewichtsth. Acetylbromid mit 26·5 Gewichtsth. Brom in einer Röhre gemischt, welche in eine weitere etwas umgebogene Röhre reichte. Die Röhren schlossen mit einem Korke nahe in einander. Die erste Röhre wird anfangs eine halbe Stunde auf 45 bis 50° erhitzt, sodann eine kleine Stunde auf 50 bis 60°. Bei der Destillation geht bei 150° das Bromacetylbromid über. Nur wenig Brom destillirt anfangs über und die Ausbeute ist grofs. Acetylbromid.

In der Absicht einen Versuch zur Synthese der Isocyanursäure (3) zu machen, liefs A. Steiner (4) trocknes salpetrigs. Kali auf Monochloressigäther in alkoholischer Lösung einwirken. Die Flüssigkeit färbte sich gelb und es entwickelte sich anscheinend Stickoxydul. In der alkoholischen Lösung blieb ein leicht lösliches, schön krystallisirendes Salz zurück. Die Analyse ergab, dafs dasselbe *äthyloxals. Kali* ist. Die Reaction geht vermuthlich nach folgender Gleichung vor sich : Monochloressigäther gegen salpetrigs. Kali.

(1) Zeitschr. Chem. 1871, 698. — (2) Jahresber. f. 1862, 289; f. 1863, 321. — (3) Vgl. diesen Bericht S. 282. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 383.



$$(\Theta_2H_2Cl\Theta)\Theta(\Theta_2H_5) + 2\,KN\Theta_2 = KCl + H_2\Theta + N_2\Theta + \Theta_2\Theta_4K(\Theta_2H_5).$$

Der Rest der Methylgruppe ist durch die frei werdende salpetrige Säure zu Carboxyl oxydirt worden.

Nitroessigsäure.

H. Kolbe (1) hat Versuche zur Darstellung der Nitroessigsäure angestellt. Da Malonsäure beim Erhitzen sich leicht in Kohlensäure und Essigsäure spaltet, so vermuthete Er, dafs dieselbe mit Salpetersäure Kohlensäure, Wasser und Nitroessigsäure geben möchte. Beim Eintragen in concentrirte Salpetersäure wird Malonsäure unter Kohlensäureentwickelung rasch zersetzt. Mit Natronlauge färbt sich die Flüssigkeit gelb, aber es gelingt nicht, die gebildete Nitroessigsäure zu isoliren.

Jodessigsäure-Äthyläther.

A. Butlerow (2) hat nach Perkin und Duppa (3) den Jodessigsäureäthyläther aus dem Chloressigsäureäthyläther dargestellt. Derselbe siedet bei 178 bis 180°, bräunt sich rasch durch Jodausscheidung und wird durch Alkalien in der Kälte langsam, beim Kochen rasch zersetzt. Sein scharfriechender Dampf greift die Augen heftig an.

Dichloressigsäure gegen Cyankalium.

Um zu prüfen, ob es möglich sei drei Carboxyle ($\Theta\Theta.\Theta H$) an dasselbe Kohlenstoffatom zu binden, hat D. Amato (4) Cyankalium auf Dichloressigäther einwirken lassen. Dichloressigäther vom Siedep. 135 bis 157° und Cyankalium in 50 procent. Alkohol gelöst wurde so lange erwärmt, als sich noch Blausäure entwickelte. Nach dem Filtriren wurde das Lösungsmittel zum gröfsten Theil durch Destillation entfernt. Der Rückstand von Aether aufgenommen hinterliefs beim Verdunsten eine syrupöse Flüssigkeit, die bald zu einer Krystallmasse erstarrte. Nach der Reinigung durch mehrmaliges Umkrystallisiren resultirte eine neutrale, geschmacklose, bei 190 bis 191° schmelzende Masse, leicht in Aether und Alkohol, reichlicher in warmem als in kaltem

(1) J. pr. Chem. [2] 5, 427. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 187[illegible] 479 (Corresp.). — (3) Jahresber. f. 1859, 357. — (4) Gazz. chim. it. 1871, 690; Ann. Chem. Pharm. 162, 389; Deutsch. ch. Ges. Be[illegible] 1872, 290 (Corresp.).

Wasser löslich. Beim Erwärmen mit Kalilauge erfolgte Entwickelung von Ammoniak. Es lag jedoch kein Ammonsalz vor. Bei Temperaturen über 230° erfolgt Zersetzung der Substanz unter Entwickelung von Ammoniak, Kohlensäure und Geruch stickstoffhaltiger Körper. Die Analyse und das Verhalten des Körpers führten zu der Formel $CH \begin{cases} CO . NH_2 \\ CO . OC_2H_5 \\ CO . NH_2 \end{cases}$ *Dicarbamidoessigäther*. Die beiden Cyangruppen des voraussichtlich anfangs gebildeten Dicyanessigäthers verwandelten sich durch Aufnahme von Wasser in Carbamidgruppen. Durch Behandlung dieses Aethers mit verdünnter Kalilauge wurde die Säure $CH(CO . OH)_3$ (1) nicht erhalten. In Analogie mit Reactionen, welche H. Müller (2) bei der Malonsäure beobachtete, bildete sich Oxalsäure, Malonsäure, Glycolsäure und Essigsäure.

Dichloressigsäure gegen Cyankalium.

Zu den früher (3) bekannten Methoden der Darstellungsweise von Trichloressigsäure hat O. Wallach (4) eine neue gefunden. Er schlofs Chloral mit salpetriger Säure gesättigt in Röhren ein und erwärmte 1 Stunde lang im Wasserbade. Beim Oeffnen der Röhren zeigt sich starker Druck und die Masse vom gelösten Gase befreit erstarrt. Nach dem Abtropfen und Abpressen zwischen Fliefspapier bleibt Trichloressigsäure in weifsen zerfliefslichen Krystallen zurück. Diese Methode empfiehlt sich, wenn es gilt, schnell kleine Mengen reiner Säure darzustellen.

Trichloressigsäure.

A. Clermont (5) hat Trichloressigsäure durch Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Chloralhydrat dargestellt. Die berechneten Mengen der genannten Körper werden in concentrirter Lösung gemischt und die eintretende heftige Reaction durch gute Abkühlung gemäfsigt. Aus der fil-

(1) Dieser Bericht S. 299. — (2) Jahresber. f. 1864, 318. — (3) Jahresber. f. 1871, 549. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 256. — (5) Compt. rend. 74, 1492.

trirten Flüssigkeit erhält man beim Verdampfen weifse seideglänzende Nadeln des neutralen trichloressigs. Kaliums.

Trichloressigs. Salze. A. Clermont (1) hat aufser den früher (2) beschriebenen noch folgende Salze der Trichloressigsäure dargestellt : Das *saure Kaliumsalz* $C_2Cl_3O_2K . C_2Cl_3O_2H$, entsprechend dem sauren essigs. Kalium, erhalten durch Hinzufügung der nöthigen Menge Trichloressigsäure zu einer concentrirten Lösung von zweifach kohlens. Kalium, bildet schöne durchsichtige Oktaëder mit quadratischer Basis, ist unveränderlich an der Luft und entläfst beim gelinden Erhitzen einen weifsen Rauch von Trichloressigsäure. *Nickelsalz* $(C_2Cl_3O_2)_2Ni + 4 H_2O$ in radiale Gruppen vereinigte Prismen. *Magnesiumsalz* $(C_2Cl_3O_2)_2Mg + 4 H_2O$, zerfliefsliche Krystalle. *Lithiumsalz* $C_2Cl_3O_2Li + 2 H_2O$, an der Luft zerfliefsliche Prismen. Das *Ammoniumsalz* $C_2Cl_3O_2NH_4 . C_2Cl_3O_2H$, dem sauren Kaliumsalz entsprechend zusammengesetzt, wird durch Zugabe der nöthigen Menge Trichloressigsäure zur Lösung des neutralen Salzes erhalten und bildet oktaëdrische bei gewöhnlicher Temperatur beständige Krystalle, welche bei mäfsiger Erwärmung Trichloressigsäure entlassen, während Chlorammonium zurückbleibt. Das *saure Thalliumsalz* $C_2Cl_3O_2Tl . C_2Cl_3O_2H$, durchsichtige Oktaëder, und das *neutrale Thalliumsalz* $C_2Cl_3O_2Tl$, zerbrechliche prismatische Nadeln, werden beide aus dem kohlens. Salze durch Hinzugabe der nöthigen Menge Trichloressigsäure dargestellt. Die Trichloressigsäure hat in ihren sauren und neutralen Salzen dieselbe Sättigungscapacität wie die Essigsäure.

Oxalsäure. Reine Oxalsäure hat H. Habedank (3) dargestellt, indem Er die rohe Säure des Handels in möglichst wenig heifsem absolutem Alkohol löste und von den ungelösten Oxalaten des Kalkes und des Kali's abfiltrirte. In kurzer

(1) Compt. rend. 74, 942 u. 1491. — (2) Jahresber. f. 1871, 5[illegible] — (3) Zeitschr. anal. Chem. 11, 282.

Zeit krystallisirt die Oxalsäure aus dem Filtrate. Die gut abgetropften Krystalle werden bei Siedehitze in destillirtem Wasser, um sie von beigemengtem Oxalsäureäther zu befreien, gelöst. Auf diese Weise erhält man die Oxalsäure vollkommen rein.

Aethyloxyoxalylchlorid gegen Zinkäthyl.

L. Henry (1) untersuchte die Wirkung von organischen Zinkverbindungen auf das Aethyloxyoxalylchlorid (2) (Chlorid der Aethyloxalsäure) C_2H_5O-CO-CO-Cl und hoffte dadurch nach Analogie von Freund (3) und Butlerow (4) zu dem Aether einer Acetonsäure oder einer tertiären Alkoholsäure zu gelangen. Zinkäthyl wurde tropfenweise in das Chlorid der Aethyloxalsäure eingetragen im Verhältniſs von 1 Mol. des letzteren Körpers zu 2 Mol. Zinkäthyl. Die Heftigkeit der Reaction erfordert starke Abkühlung. Die Anfangs flüssige Masse wird nach und nach zäher und dunkler, am Ende pechartig. Während der Reaction entwickelt sich ein brennbares Gas, wahrscheinlich Aethan C_2H_6. Das Reactionsproduct wurde unmittelbar der Einwirkung des Wassers unterworfen, um nach Butlerow (4) eine acetonartige Verbindung zu erhalten. Hierbei entwickelt sich Aethan und es bildet sich Zinkoxydhydrat. Das Ganze wurde destillirt und das Product mit Kaliumcarbonat getrocknet und rectificirt. Es stellt eine farblose bewegliche Flüssigkeit dar, von stechendem pfefferartigem Geruch und Geschmack, sehr wenig löslich in Wasser, spec. Gew. bei 12° = 0·98, Siedep. 175 bis 176°, Dampfdichte 5·36. Das Product ist das *Diäthylglycolat des Aethyls* C_2H_5O-CO-$C \equiv (C_2H_5)_2(OH)$. Es ist derselbe Körper, der von Frankland und Duppa (5) unter dem Namen *Aethylleucat* oder *Diäthoxalsäure-Aethyläther* beschrieben ist, mit welchem er in allen seinen Eigenschaften identisch befunden wurde. Man ersieht daraus, daſs unter

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 949. — (2) Jahresber. f. 1871, 546. — (3) Jahresber. f. 1860, 311. — (4) Jahresber. f. 1863, 474; f. 1864, 467 und 496. — (5) Jahresber. f. 1865, 378.

den Bedingungen, unter welchen die Chloride der negativen Radicale $(C_nH_{2n+1})COCl$ Acetone geben, das Chlorid der Aethyloxalsäure einen entsprechenden tertiären Alkohol liefert.

Propionsäure.

J. Pierre und E. Puchot (1) haben aus reinem Propylalkohol durch vollständige Oxydation, sowie aus dem Propionsäurepropyläther Propionsäure dargestellt. Die Säure enthält beim Maximum ihrer Concentration ein Aequivalent Wasser, welches sie durch Destillation nicht entläfst (2). Sie siedet in diesem Zustande regelmäfsig bei 146·6° unter normalem Druck. Ihr spec. Gew. ist bei 0° = 1·0143, bei 49·6° = 0·9607, bei 99·8° = 0·9062, ihre Zusammensetzung $C_3H_5O . OH$ (2). Das *propions. Baryum*, bei 20 oder 25° krystallisirt, hat die Formel $(C_3H_5O_2)_2Ba + H_2O$, das *Silbersalz* hat die Formel $C_3H_5O_2Ag$.

Propionsäure aus Milchsäure.

A. Freund (3) giebt eine Methode an, Propionsäure mit Vortheil aus Milchsäure durch Reduction mittelst Jodwasserstoff darzustellen. 60 g Jod in 140 g Wasser suspendirt werden durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Jodwasserstoff umgewandelt. Die wässerige Säure vom ausgeschiedenen Schwefel abgegossen wird, mit 60 g syrupdicker Milchsäure in eine Retorte gebracht und etwa 100 g Flüssigkeit abdestillirt. Der Rückstand in der Retorte wird am Rückflufskühler etwa 4 Stunden lang über freiem Feuer erhitzt, das im Kühlrohre ausgeschiedene Jod mit dem anfänglich erhaltenen 100 g betragenden Destillat wieder in die Retorte gespült und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff das Jod wieder in Jodwasserstoff über-

(1) Compt. rend. 75, 520. — (2) Die Angabe, dafs die Säure bei ihrer gröfsten Concentration ein Aequivalent Wasser zurückhalte, ist im Sinne der älteren Theorie zu verstehen. Pierre und Puchot ge[...] nämlich der Propionsäure die Formel $C_6H_5O_3 . OH$. Diese Bemerkung [...] auch für die Abhandlungen S. 510 und S. 518 dieses Berichtes. N[...] der neueren Theorie ist diese ein Aequivalent Wasser zurückhalt[...] Säure die reine Säure selbst. — (3) J. pr. Chem. [2] 5, 446.

geführt. Die Operation wird nun genau in der beschriebenen Weise 6 bis 7 Mal wiederholt, alsdann ist sämmtliche Milchsäure reducirt und die gebildete Propionsäure findet sich neben etwas Jodwasserstoff in den 100 g Destillats vor. Wird nun dieses Destillat mit 50 g Wasser verdünnt und so lange destillirt als noch das Uebergehende in einer Lösung von propions. Blei keinen merklichen Niederschlag giebt, so erhält man eine fast reine Lösung von Propionsäure, welche mit kohlens. Natrium neutralisirt und zur Entfernung geringer Mengen von Jod mit propions. Blei versetzt wird. Nach dem Abfiltriren wird das trockne propions. Natrium geschmolzeu und gepulvert mittelst trocknen Salzsäuregases zerlegt (1). Als Mittel mehrerer Versuche wurden 62 Proc. von der angewandten Milchsäure als propions. Natrium erhalten und aus diesem 61 bis 62 Proc. reiner bei 139° siedender Propionsäure. Wie durch die Analyse des Silbersalzes aus dem unter 139° siedenden Antheil nachgewiesen wurde, hatte sich Essigsäure nicht gebildet. Dagegen entsteht etwas Acetaldehyd und geringe Mengen eines mit bläulicher Flamme brennenden Gases, dessen Natur noch nicht festgestellt ist. Propionsäure aus Milchsäure.

E. Klimenko (2) hat in Verfolgung Seiner Untersuchung über Einwirkung des Phosphorchlorids auf *Pyrotraubensäure* (3) den Aether einer Dichlorpropionsäure $CH_3.CCl_2.CO.OC_2H_5$ erhalten. Beim Erhitzen dieses Aethers mit Wasser auf 130° erhielt Er nur Pyrotraubensäure und deren Aether, beim Kochen mit Kalkmilch entsteht eine Säure, die sich durch ihr Calcium- und Baryumsalz als die *Carbacetoxylsäure* von Wichelhaus (4) charakterisirt. Dichlorpropionsäure-äther.

In Verfolgung der angekündigten (5) Oxydation des Dibrompropionsäure.

(1) Linnemann, Jahresber. f. 1871, 555. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 477 (Corresp.); vgl. daselbst 1870, 465. — (3) Jahresber. f. 1870, 655. — (4) Jahresber. f. 1867, 401. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 806; Jahresber. f. 1871, 568.

Dibrompropionsäure.

Allylalkoholbromürs und Bildung von Acrylsäure aus der entstehenden Säure sind G. Münder und B. Tollens (1) zu folgenden Resultaten gelangt. *Allylalkoholbromür* vom Siedepunkt 210 bis 214^0 giebt beim gelinden Erwärmen mit Salpetersäure von 1·4 bis 1·48 spec. Gew. Krystalle von *Dibrompropionsäure* oder bei Anwendung stärkerer Säure ein Oel, welches im Wasserbade getrocknet erstarrt. Die aus Salpetersäure krystallisirte Säure zeigt die Zusammensetzung einer zweifach gebromten Propionsäure $C_3H_4Br_2O_2$. Die einem schiefwinkligen System angehörigen Krystalle bilden theils durchsichtige Rhomben, theils säulenförmige Individuen. Die Säure schmilzt bei 64 bis 64·5^0 und siedet unter theilweiser Zersetzung bei 220 bis 240^0, ist in Wasser und Aether sehr leicht löslich. Dem Schmelzpunkt zufolge ist die Säure identisch mit der von Friedel (2) aus Propionsäure erhaltenen Dibrompropionsäure (Schmelzp. 65 bis 70^0). Sie enthält also wie jene die Gruppe CO_2H, deshalb mufs im Allylalkoholbromür das sich in Carboxyl umwandelnde Glied $CH_2 . OH$ existiren, daher kommt dem Allylalkoholbromür die Formel $CH_2Br . CHBr . CH_2 . OH$ zu und der Dibrompropionsäure die Formel $CH_2Br . CHBr . CO . OH$. Bei der Darstellung von Salzen zur näheren Vergleichung des Verhaltens der Säure mit dem derjenigen von Friedel zeigt sich die Schwierigkeit, dafs die hinzugefügten Basen grofse Neigung zur Bildung von Brommetallen haben. Das *Silbersalz* $C_3H_3Br_2O_2Ag$ ist ein weifser, mikroskopisch krystallinischer Niederschlag. Das *Bleisalz* ist ein basisches Salz. Das *Kaliumsalz* lieferte Tafeln der Formel $C_3H_3Br_2O_2K$. Beim Einleiten von Ammoniak in eine wässerige Lösung der Säure scheiden sich Blättchen ab, welche nach der Analyse *amidobrompropions. Ammon* $C_3H_3Br(NH_2)O_2(NH_4)$ sind. Besser gelingt die Darstel-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 73; Zeitschr. Chem. 1871, 532. — (2) Ann. Chem. Pharm. Suppl. 2, 72; Jahresber. f. 1861, 461.

Dibrompropionsäure.

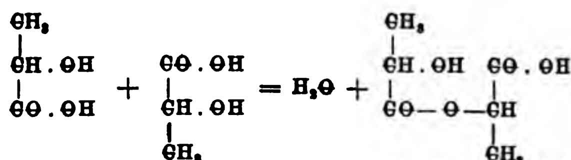
lung von Aethern mittelst Einleiten von Salzsäure in die Lösung der Säure im betreffenden Alkohol. Der *Methyläther* $C_3H_3Br_2\Theta_2(CH_3)$, schwach fruchtartig riechend, siedet bei 203°. Der *Aethyläther*, schwach nach Aepfeln riechend, vom spec. Gew. 1·79 bei 0°, siedet bei 211 bis 214°. Der *Allyläther*, wenig stechend riechend, vom spec. Gewicht 1·843 bei 0°, siedet bei 215 bis 220°. Als Nebenproduct wurde bei der Oxydation Oxalsäure erhalten, ferner destillirte Allyltribromür als ein in der Kälte erstarrendes bei 215 bis 220° siedendes Oel. Erweist sich die Säure bei fernerer Untersuchung identisch mit der Friedel'schen, so ist dadurch bewiesen, dafs bei Bromirung der Monobrompropionsäure das zweite Bromatom sich nicht neben das erste, sondern an das von demselben entferntere Kohlenstoffatom lagert.

Anhydrisirung der Milchsäure.

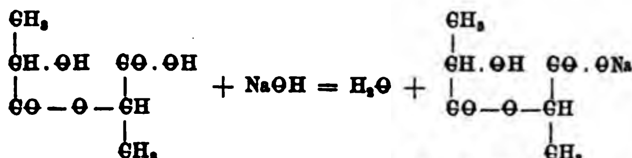
J. Wislicenus (1) hat die von Ihm (2) gefundene Thatsache, dafs Milchsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur in das Anhydrid übergehen kann, einer eingehenderen Untersuchung unterworfen. Aus den zur directen Neutralisation und zur Ueberwindung der Nachsäuerung (3) verbrauchten Normalnatronmengen lassen sich die in einem Gemische von Milchsäure und ihren Anhydriden vorhandenen Gemengbestandtheile berechnen. Das sogenannte *Milchsäureanhydrid* ist, wie Wislicenus und v. d. Brüggen (4) früher nachgewiesen haben, zu gleicher Zeit einbasische Säure, einsäurig secundärer Alkohol und einfach zusammengesetzter Aether. Es entsteht aus 2 Mol. Milchsäure durch Austritt eines Wassermoleküles :

(1) Ann. Chem. Pharm. 164, 181. — (2) Jahresber. f. 1870, 654. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1870, 980; Chem. Centr. 1871, 33; vgl. Jahresber. f. 1870, 654 Note (2). — (4) Jahresber. f. 1869, 534.

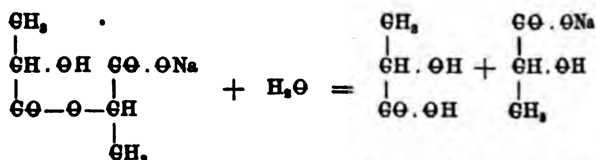
Anhydrisirung der Milchsäure.



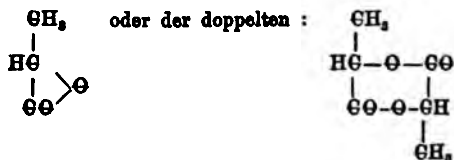
Demnach läfst es sich zunächst durch ein Mol. Natron neutralisiren:



Das so entstandene Salz wird durch Einwirkung von Wasser, wie alle zusammengesetzten Aether, partiell zersetzt:



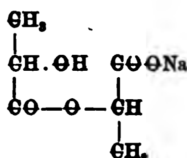
Wird durch Kochen mit Alkaliüberschufs, wie nachgewiesen wurde, die Zersetzung eine vollkommene, so mufs für die Neutralisation der Nachsäuerung eben so viel Basis verbraucht werden wie zur ersten Sättigung. Ein Gemisch von x Mol. unveränderter Milchsäure und y Mol. Anhydrid braucht bis zur anfangenden Blaufärbung x + y Mol. NaΘH, und weitere y Mol. NaΘH zur Ueberwindung der Nachsäuerung. Man erhält also zwei Gleichungen für x und y, woraus sich die Werthe derselben ohne weiteres ergeben. Bei weiterer Wasserabspaltung wird aus dem Milchsäureanhydrid das *Lactid* gebildet, ein vollkommener zusammengesetzter Aether von der Formel:



Dasselbe reagirt im reinen Zustand neutral und wird durch 1 resp. 2 Mol. NaΘH beim Kochen mit Alkaliüberschufs in Lactat umgewandelt. Ein Gemenge von y Mol. Milchsäureanhydrid mit z Mol. Lactid (als $Є_3H_4Θ_2$) erfordert zur anfänglichen Neutralisation y Mol. NaΘH, bei späterer Ueberführung im Natriumlactat durch Basisüberschufs kommen noch y + z Mol. NaΘH zur Reaction. Aus diesen Daten lassen sich y und z berechnen. Eine Methode, um die Quantitäten von Milchsäure, sogen. Anhydrid und Lactid in einem Gemenge der drei Körper zu bestimmen, fehlt. Bei Seinen Versuchen hat deshalb Wislicenus die Annahme gemacht, dafs, wenn die Nachsäuerung geringer ist als der unmittelbare Säuregrad, nur Milchsäure und Anhydrid, wenn dagegen die Zersetzung mehr Natron als die directe Neutralisation erfordert, ein Gemisch von Anhydrid und Lactid vorliege. Bezüglich der ausgeführten Versuche verweisen wir auf die Abhandlung. Aus denselben ergiebt sich: 1) dafs noch ehe alles Wasser verdunstet ist in einer wässerigen Milchsäure bereits das Anhydrid vorhanden ist, dessen Menge gegen die der Säure mit abnehmendem Wassergehalte zunimmt. Reine Milchsäure der Formel $Є_3H_6Θ_3$ existirt daher als Präparat nicht. 2) Dafs schon bei gewöhnlicher Temperatur in Folge steter Wasserentziehung nicht nur die Bildung des Anhydrids zunimmt, sondern auch die Wiederholung der Aetherification oder Lactidbildung stattfindet. Durch zahlreiche Versuche über den Verlauf der Anhydrisirung der Milchsäure bei höherer Temperatur überzeugte sich Wislicenus, dafs ganz allgemein die Milchsäure, das sogenannte Anhydrid und das Lactid, neben einander in Gemengen vorkommen können, ja sogar dann, wenn aufser Milchsäure noch Wasser vorhanden ist. Die Ueberführung des Anhydrids in Milchsäure durch Wasser erfolgt bei gewöhnlicher Temperatur aufserordentlich langsam, ein Verhalten, welches mit dem der zusammengesetzten Aether organischer Säuren übereinstimmt. Das Milchsäureanhydrid mufs als erster Milch-

Anhydrirung der Milchsäure.

Anhydrisirung der Milchsäure. säurelactyläther der Salzbildung fähig sein. Durch frühere Versuche auf die Existenz eines Magnesiumsalzes hingewiesen, erwies Wislicenus in der That das Vorhandensein eines Salzes der Formel :



Bezüglich theoretischer Betrachtungen und der Interpretation der einzelnen Versuche mufs auf die Abhandlung verwiesen werden.

Trichlormilchsäure. C. Bischoff und A. Pinner (1) geben nach einer vorläufigen (2) Notiz, auf welche hin E. Hagemann (3) Seine Studien über das Cyanchloralhydrat veröffentlichte, ausführlichen Bericht über das von Ihnen dargestellte *Cyanchloralhydrat* und die daraus zu gewinnende Trichlormilchsäure. Städeler (4) erhielt durch Einwirkung von Blausäure auf Chloral und Behandeln des Productes mit Salzsäure eine chlorhaltige, syrupartige, der Milchsäure ähnliche Säure. Bischoff und Pinner erhielten durch Digeriren von Chloral mit starker wässeriger Blausäure schliefslich ein Product, welches zu einer farblosen Krystallmasse erstarrte und der Analyse zufolge die Formel $CCl_3\text{-}CH\langle^{OH}_{CN}$ besafs. Nach der Digestion dieses Körpers mit starker Salzsäure auf dem Wasserbade, liefs sich aus dem zurückbleibenden Gemenge von Trichlormilchsäure und Salmiak erstere durch Aether entfernen. Die ätherische Lösung liefs beim Verdunsten die reine Säure als Syrup zurück, der im Vacuum zu einer aus feinen Prismen bestehenden Krystallmasse

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 208. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 113. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 131. — (4) Jahresber. f. 1858, 294 (1).

erstarrte. Die Analyse ergab die Formel $CCl_3\text{-}CH\langle{}^{OH}_{COOH}$. Die Säure schmilzt bei 105 bis 110°. Folgende Salze derselben wurden dargestellt durch Neutralisiren der Säure mit den Alkalien resp. Metallcarbonaten und Abdampfen der Lösung im Vacuum. Das *Ammonsalz* stellt bald blätterige weifse Krystallrinden, bald ausgebildete rhombische Blättchen dar. Das *Kaliumsalz*, schwer krystallisirbar, trocknet zu einer aus Prismen bestehenden bräunlichen Masse ein. Das *Natriumsalz* krystallisirt leichter in ziemlich grofsen monoklinen Prismen. Das *Zinksalz*, sonst charakteristisch für die Milchsäuren, erscheint als halb amorpher, halb krystallinischer Rückstand. Von den Aethern ist bisher nur der *Aethyläther* in reinem Zustande erhalten worden und zwar durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in eine alkoholische Lösung der Trichlormilchsäure. Der Aether scheidet sich aus der mit Salzsäure gesättigten Lösung in wohlausgebildeten Tafeln ab und die davon abgegossene Flüssigkeit läfst auf Zusatz von Wasser ein Krystallpulver von der Zusammensetzung des Aethers fallen. Der Schmelzpunkt liegt bei 60 bis 67°. Der Aether ist in Wasser fast unlöslich und von schwach aromatischem Geruch. Trichlormilchsäure.

Bischoff und Pinner haben auch die Einwirkung der Blausäure und Salzsäure auf Crotonchloral erforscht. Auf gleiche Weise, wie das Cyanid des Clorals erhalten, stellt das *Crotonchloralcyanhydrat* eine krystallinische Masse dar, schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in Alkohol und Aether, bei 101 bis 102° schmelzend. Die Analyse ergab die Formel $CHCl{=}CCl\text{-}CHCl\text{-}CH\langle{}^{OH}_{CN}$. Trichlorangelactinsäure.

Mit starker Salzsäure auf dem Sandbade am Rückflufskühler erhitzt, wird es zersetzt unter Bildung einer Säure $CHCl = CCl\text{-}CHCl\text{-}CH\langle{}^{OH}_{COOH}$, für welche der Name Trichlorangelactinsäure gewählt wurde. Die aus heifsem Wasser umkrystallisirte Säure wurde in kleinen monoklinen,

Trichlorangelactinsäure. dem Gypse ähnlichen Krystallen erhalten, welche bei 140° schmelzen. Es wäre diese Verbindung die dreifach chlorirte Milchsäure, welche der Angelicasäure entspricht und demgemäfs die erste bis jetzt bekannte Milchsäure eines ungesättigten Aldehyds. Für die chlorfreie Säure wird der Name *Angelactinsäure* vorgeschlagen. Mit Silbernitrat wurde ein leicht zersetzbares nicht krystallisirtes Silbersalz erhalten.

Acrylsäure. E. Linnemann (1) macht vorläufige Mittheilungen über die Acrylsäure. Dieselbe besitzt die Eigenschaft mit Halogenwasserstoffsäuren sich leicht zu Säuren von der Zusammensetzung der Halogenpropionsäuren zu verbinden. Das Jodwasserstoffadditionsproduct ist identisch mit der *Glycerinjodpropionsäure*, die mit Bromwasserstoff entstehende Säure ist identisch mit der von Richter (2) aus Jodpropionsäure und Brom erhaltenen *Isobrompropionsäure*. Die mit Salzsäure erhaltene Säure aber schmilzt um 20° niedriger als die *β-Chlorpropionsäure* und unterscheidet sich von dieser durch ihr Verhalten gegen Barynmhydrat, indem sie unter Wegnahme von Chlor zersetzt wird, während die *β*-Chlorpropionsäure chlorpropions. Salz liefert. Auch der *Aethyläther*, erhalten bei Einleiten von Salzsäuregas in eine alkoholische Lösung von Acrylsäure, siedet höher als der Chlorpropionsäureäther von Wichelhaus (3). Die reine Acrylsäuse erstarrt unterhalb + 7° in prachtvollen Krystallen und geht oft von selbst in eine amorphe weifse Masse über, die das Verhalten der von Wislicenus (4) als Paradipimalsäure bezeichneten Substanz zeigt. Einige Salze der Acrylsäure weichen von der bisher gegebenen Beschreibung derselben ab. Das *Natriumsalz* ist luftbeständig und die wässerige Lösung des *Silbersalzes* läfst sich ohne Reduction kochen. Das

(1) Ann. Chem. Pharm. **163**, 95 u. 369. — (2) Jahresber. f. 1868, 518. — (3) Jahresber. f. 1867, 400. — (4) Jahresber. f. 1870, 652.

Bleisalz krystallisirt mit Wassergehalt und liefert zwei in Wasser lösliche basische Salze. Wären die bei 139° siedende Acrylsäure und die bei 181° siedende Crotonsäure homolog, so wäre eine anomale Siedepunktsdifferenz vorhanden. Die Verbindungsfähigkeit mit Halogenwasserstoffsäuren scheint allen Klassen von Allylverbindungen eigen zu sein, und eine genaue Untersuchung der so gebildeten Körper gegen nascirenden Wasserstoff von verschiedenen Quellen wäre von grofsem Interesse. Acrylsäure.

W. Caspary und B. Tollens (1) haben die von Linnemann angegebene Verwandlung der Acrylsäure in eine feste amorphe Substanz nicht beobachten können, auch fanden Sie den Erstarrungspunkt, der nach der Methode von Redtenbacher dargestellten Säure bei —15°. Es ist Ihnen auch gelungen den *Aether der Acrylsäure* darzustellen und zwar durch Entbromung des Dibrompropionsäureäthers mittelst Zink und Schwefelsäure nach folgender Gleichung $C_3H_3Br_2O_2C_2H_5 + Zn = C_3H_3O_2C_2H_5 + ZnBr_2$. Der Aether ist eine farblose durchdringend riechende Flüssigkeit, deren anfänglicher Siedepunkt von 80° nach sorgfältigem Waschen und Trocknen auf 95° sich erhöhte.

A. Oppenheim (2) hat einen Aether der Brenztraubensäure dargestellt. Da die gewöhnlichen Methoden der Aetherbildung nicht zum Ziele führten, so liefs Er Aethyljodid auf das brenztraubens. Silber einwirken. Das Silbersalz durch Fällen des Natriumsalzes mit Silbernitrat erhalten und nach dem Auspressen im Vacuum getrocknet, zeigt schon in der Kälte mit Aethyljodid lebhafte Reaction, die sich bei 100° in zugeschmolzenen Röhren vollendet. Es wird jedoch viel Brenztraubensäure regenerirt und entstehen nur syrupförmige Condensationsproducte. Bei der Einwirkung von Methyljodid dagegen erhält man Brenztraubensäure-Äther.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 560. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 1051.

nach Abstumpfung der regenerirten Brenztraubensäure eine helle Flüssigkeit, die getrocknet und gereinigt bei 134 bis 137° siedet und den *Methyläther* der Brenztraubensäure darstellt. Das spec. Gewicht bei 0° ist verhältnifsmäfsig hoch = 1·154. Der Geruch des Aethers ist acetonartig, es gelingt jedoch nicht mit saurem Natriumsulfit eine krystallisirte Verbindung zu erhalten. Oppenheim hält deshalb an der Formel $CH_3.CO.CO.OCH_3$ fest.

Pyruvin. Schlagdenhauffen (1) hat durch Erhitzen von Weinsäure mit Glycerin auf höhere Temperatur als zur Bildung der Glycerinweinsäuren erfordlich ist ein *Glycerid der Brenztraubensäure* erhalten. Wird das Gemenge in einer Retorte erhitzt, so bekleidet sich der Hals der Vorlage mit schönen Krystallen von der Zusammensetzung $C_3H_5\left\{\begin{array}{l}OH\\OH\\O.C_3H_3O_2\end{array}\right.$. Der Körper, Pyruvin genannt, sublimirt in glänzenden Blättern, die bei 78° schmelzen, in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol und besonders in Chloroform löslich sind, mit Wasser aber sich zersetzen. Der Siedepunkt ist bei 242°, wobei aber Zersetzung stattfindet.

Mesoxalsäure. J. Ossikovszky und G. Barbaglia (2) versuchten durch Umwandlung des *Chloroxalsäure-Aethyläthers* in die Cyanverbindung und nachherige Verseifung die *Aethylmesoxal-* resp. die freie Mesoxalsäure zu erhalten, jedoch ohne Resultat, da sich die Cyanverbindung sehr leicht in Blausäure, Oxalsäure und Alkohol zersetzt. Ossikovszky gedenkt den Versuch anzustellen, ob man nicht die Mesoxalsäure analog den Synthesen aromatischer Säuren durch Einwirkung von Chloroxalsäure und Chlorkohlensäureäthyläther auf Natrium erhalten könne.

(1) Compt. rend. **74**, 672; Ann. chim. phys. [4] **26**, 139; Bull. soc. chim. [2] **17**, 301; Zeitschr. Chem. 1871, 701. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 667; Bull. soc. chim. [2] **18**, 169.

Mesoxalsäure.

Zu dieser Notiz macht L. Henry (1) die Bemerkung, daſs die Cyanüre der negativen Radicale sich wenig zur Synthese eignen, wie er an verschiedenen Beispielen ausführt. Er hatte gehofft den Mesoxalsäureäther durch trockne Destillation des Kaliumäthyloxalates zu erhalten, indem derselbe als Aethyloxalsäureketon angesehen werden könnte, und sich also aus 2 Molekülen Kaliumäthyloxalat durch Abspaltung von Kaliumcarbonat voraussichtlich bilden könnte. Bei der Ausführung der Destillation wurde eine Flüssigkeit erhalten, welche ein Gemisch von Alkohol und Oxalsäureäthyläther war.

An diesen Versuch knüpft R. E. Meyer (2) einige theoretische Betrachtungen, durch welche er zu einer Theorie der Synthese der *Ketonsäuren* gelangt. Seine Versuche jedoch in dieser Richtung lieferten ähnliche negative Resultate, wie der obige. Ein anderer Vorschlag zur Synthese von Ketonsäuren ist wesentlich nur eine Modification des oben erwähnten Gedankens von Ossikovszky die Synthese der Mesoxalsäure betreffend.

Synthese der normalen Buttersäure.

E. Linnemann und V. v. Zotta (3) haben die Identität der aus normalem Propyljodid künstlich bereiteten Buttersäure (4) mit der Gährungsbuttersäure festgestellt. Aus dem früher (5) beschriebenen Propyljodid wurde durch 30stündiges Kochen mit alkoholischer Cyankaliumlösung und Destillation Butyronitril erhalten und dasselbe durch Kochen mit weingeistigem Kali in butters. Kali übergeführt. Die mit Salzsäure neutralisirte Lösung wurde zur Trockne gebracht und der Rückstand mit trockenem Salzsäuregas zerlegt. Die abdestillirte Buttersäure von Salzsäure befreit und mit $P_2\Theta_5$ entwässert, zeigt den corr. und red. Siedepunkt von 162·63°. Spec. Gew. bei 14° = 0·9601. Die Eigenschaften des *Silber-*, *Calcium-* und *Baryumsalzes* stimmen

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 952. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 1078. — (3) Ann. Chem. Pharm. 161, 175. — (4) Jahresber. f. 1871, 571. — (5) Jahresber. f. 1871, 398.

mit denen der entsprechenden Salze der Gährungsbuttersäure (1) überein, ebenso die des *Aethyläthers* der Säure.

Buttersäure. J. Pierre und E. Puchot (2) haben bei Ihren Studien über die aus Gährungsbutylalkohol durch Oxydation erhaltene Buttersäure folgende Thatsachen festgestellt: Im Maximum ihrer Concentration enthält die Buttersäure ein Aequivalent Wasser (3), mit welchem sie regelmäfsig bei 155·5⁰ unter dem Druck von 760 mm siedet. Sie hat die Dichte bei 0⁰ = 0·9697, bei 52·6⁰ = 0916, bei 99·8⁰ = 0·8665, bei 193·8⁰ = 0·822 und übt keine merkliche Einwirkung auf das polarisirte Licht aus. Das *Baryumsalz* der Säure hat die Zusammensetzung $(C_4H_7O_2)_2Ba$, das *Silbersalz* $C_4H_7O_2Ag$. Der *Buttersäure-Aethyläther* siedet bei 113⁰ unter normalem Druck; er hat die Dichte bei 0⁰ = 0·890, bei 18·8⁰ = 0·871, bei 55·6⁰ = 0·831, bei 100·1⁰ = 0·7794. Der *Buttersäure-Methyläther* siedet bei 93⁰ unter normalem Druck und hat die Dichte bei 0⁰ = 0·9056, bei 38·65⁰ = 0·8625, bei 78·6 = 0·815. Die beiden letzterwähnten Flüssigkeiten befolgen dasselbe Gesetz der Contraction, wenn man ihre Volume bezüglich der Temperatur ihrer Siedepunkte vergleicht.

Isobuttersäure. Ed. Linnemann und V. v. Zotta (4) haben Isobuttersäure (5) durch Oxydation von Isobutylalkol (6) mit

(1) Jahresber. f. 1871, 572. — (2) Compt. rend. 75, 1006. — (3) Vgl. die Anm. (2) auf S. 498 dieses Berichts. — (4) Ann. Chem. Pharm. 162, 7. — (5) Jahresber. f. 1867, 580; f. 1870, 656; f. 1871, 569. — (6) Zu diesen Versuchen wurde der ganz reine, früher (Jahresber. f. 1871, 397) beschriebene Isobutylalkohol benutzt. Zur Oxydation verwendet man eine 5 Proc. Chromsäure enthaltende Lösung von reiner, zuvor krystallisirter Chromsäure in Wasser. Auf 100 cbcm dieser Lösung setzt man 6·88 g Schwefelsäure zu. Die Oxydation wurde durch 7- bis 8-stündiges Erhitzen des in gut verkorkten und verbundenen Champagnerflaschen befindlichen Gemenges von 8 g Isobutylalkohol u[nd] 420 cbcm obiger Chromsäurelösung im Wasserbade beendigt. Die g[e]bildete Säure erhält man durch soweit als möglich getriebenes Abdest[il]liren, Neutralisiren des Destillates mit Kalk und Zerlegen des trockn[en] Calciumsalzes mit trocknem Salzsäuregas.

Chromsäurelösung dargestellt. Die Isobuttersäure ist eine farblose, rein sauer, hintennach der Gährungsbuttersäure ganz gleich riechende Flüssigkeit vom spec. Gew. = 0·9503 bei 20°. Der corr. und red. Siedepunkt liegt bei 154·11°. Bei 20° erfordert 1 Th. Säure 5 Th. Wasser zur Lösung. Das *Calciumsalz* krystallisirt beim Verdunsten seiner Lösung in schönen über Schwefelsäure verwitternden Nadeln. Es löst sich in 4·5 Th. Wasser von 18°. Nach dem Trocknen bei 100° besitzt es die Zusammensetzung $3\{(C_4H_7O_2)_2Ca\} + 2H_2O$. Isobuttersäure.

Kekulé (1) erhielt bei der Behandlung der aus Citradibrombrenzweinsäure entstehenden Monobromcrotonsäure mit Natriumamalgam eine Buttersäure, von welcher Fr. Geromont (2) durch das Verhalten ihres Kalk- und Silbersalzes nachgewiesen hat, dafs sie Isobuttersäure ist. Demzufolge mufs die *Monobromcrotonsäure* aus *Citradibrombrenzweinsäure* constituirt sein nach einer der beiden Formeln :



Diese Thatsache bietet vielleicht einen Anhaltspunkt für die Beurtheilung der Constitution der Citronensäure und der aus ihr entstehenden isomeren Pyrosäuren.

C. Sarnow (3) hat die früher von Ihm (4) aus Crotonchloral erhaltene Monochlorcrotonsäure genauer untersucht und gefunden, dafs dieselbe nicht identisch ist mit der von Geuther (5) aus Aethyldiacetsäure mit Phosphorpentachlorid dargestellten Monochlortetracrylsäure, da Er durch Behandlung mit Kalilauge unter keiner Bedingung die von Geuther als Tetrolsäure bezeichnete Säure $C_4H_4O_2$ daraus erhalten konnte. Auch das Silbersalz Seiner Monochlor- Monochlorcrotonsäure.

(1) Jahresber. f. 1862, 314. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 492. — (3) Ann. Chem. Pharm. **164**, 93; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 467. — (4) Jahresber. f. 1871, 573. — (5) Jahresber. f. 1871, 575.

Monochlor-crotonsäure. crotonsäure stimmt nicht überein mit der Beschreibung, welche Geuther von dem Silbersalze Seiner Säure macht. Das Chloratom ist mit aufserordentlicher Festigkeit gebunden. Beim Kochen mit Zinkstaub in wässeriger Lösung wird das Zinksalz der unveränderten Säure gebildet. Silberoxyd wirkt erst im geschlossenen Rohr bei hoher Temperatur, dann aber völlig zersetzend auf die Säure ein. Auch Ammoniak nimmt erst bei 150° das Chlor heraus unter Bildung eines neutralen nicht krystallisirbaren Körpers, der wahrscheinlich das Amid der Säure ist. Natriumamalgam bewirkt in wässeriger Lösung des Natriumsalzes die Bildung von Crotonsäure, welche bei 72° schmilzt und identisch zu sein scheint mit der von Kekulé aus Crotonaldehyd dargestellten Säure. Diefs berechtigt zu dem Schlusse, dafs das Chloratom an ein Kohlenstoffatom angelagert ist, an welchem sich kein Wasserstoffatom weiter befindet, analog den substituirten Benzolen. Die Salze der Monochlorcrotonsäure krystallisiren zum Theil schön. *Kaliumsalz* $C_4H_4ClO_2K$ leicht löslich, krystallisirt aus Wasser in büschelförmig vereinigten Nadeln, aus Alkohol in fettglänzenden Blättchen. *Natriumsalz* $C_4H_4ClO_2Na$ äufserst löslich, bleibt beim Abdampfen der alkoholischen Lösung als seifenartige Masse zurück. *Ammoniumsalz* $C_4H_4ClO_2NH_4$ grofse Blätter oder dicke sechsseitige Tafeln, sublimirt bei 100° in rhombischen Blättchen. *Silbersalz* $C_4H_4ClO_2Ag$ schwer löslich in Wasser, bildet lange schneeweifse am Licht sich grau färbende Nadeln. *Bleisalz* $(C_4H_4ClO_2)_2Pb$, H_2O glänzende Blättchen und Nadeln, verliert über 100° das Wasser. Das *Kupfersalz* wird im basischen Zustande der Formel $(C_4H_4ClO_2)_2Cu . Cu(OH)_2$ entsprechend erhalten, wenn man ein Alkalisalz der Säure mit Kupfersulfat zersetzt, und ist ein amorphes in Wasser fast unlösliches hellblaues Pulver. Das neutrale Salz, durch Sättigen der freien Säure mit Kupfercarbonat dargestellt, scheidet sich in Form blauer Prismen ab und geht beim Erwärmen der Lösung in das basische Salz über. *Calciumsalz* $(C_4H_4ClO_2)_2Ca$

dicke warzenförmig gruppirte Prismen. *Baryumsalz* Monochlorcrotonsäure. $(C_4H_4ClO_2)_2Ba$ dünne fettglänzende Blättchen, leichter löslich als das Calciumsalz. *Monochlorcrotonsäure-Aethyläther* $C_4H_4ClO_2-C_2H_5$, dargestellt durch Sättigen der alkoholischen Lösung der Säure mit Salzsäure, bildet eine wasserhelle Flüssigkeit von obstartigem Geruch. Siedep. 176°. — *Monochlorcrotonnitril* C_4H_4ClN, erhalten aus dem Monochlorcrotonamid vermittelst Phosphorsäureanhydrid, ist eine stark lichtbrechende Flüssigkeit von angenehmem an Benzonitril erinnernden Geruch. Es siedet bei 136°, verdampft jedoch schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr schnell. Theoretische Dampfdichte 50·75, gefunden 50·70. — *Monochlordibrombuttersäure* $C_4H_4ClBr_2O_2$. Brom addirt sich leicht zu der Monochlorcrotonsäure. Die entstehende Säure scheidet sich in Form eines bald erstarrenden Oeles ab; sie ist schwer löslich in kaltem Wasser und wird von heifsem zersetzt. Sie ist in Alkohol und Aether leicht löslich und bleibt beim Verdampfen als strahlig krystallinische Masse zurück. Aus Wasser krystallisirt sie in glasglänzenden Prismen, die im Vacuum ohne an Gewicht zu verlieren matt und porzellanartig werden. Schmelzp. 92°, bei Anwesenheit von Feuchtigkeit bedeutend niedriger. Die Salze der Säure sind leicht löslich mit Ausnahme des Silber-, Blei- und Mercurosalzes. Sie erleiden beim Kochen mit Wasser Zersetzung, es bildet sich ein Bromid, Kohlensäure spaltet sich ab und mit den Wasserdämpfen geht ein neutral reagirendes unlösliches Oel über, welches nicht unzersetzt destillirbar ist und von welchem vermuthet werden kann, dafs es Monochlorbrompropylen ist, das sich bei Gegenwart von Wasser unter Bildung verschiedener Producte zersetzt. Unterwirft man die freie Säure der Destillation, so tritt neben freiem Brom viel Bromwasserstoffsäure auf und neben anderen nicht krystallisirbaren Producten wird Monochlorcrotonsäure regenerirt. Bei Einwirkung von Zink entsteht aus der Monochlordibrombuttersäure unter Herausnahme des Broms Monochlorcrotonsäure. — Versuche den *Monochlorcroton-*

aldehyd durch Behandeln des Crotonchlorals mit nascirendem Wasserstoff zu erhalten zeigten, dafs sich neben diesem Körper eine beträchtliche Menge Crotonaldehyd bildet.

Fumar- und Maleïnsäure.

H. Hübner und G. Schreiber (1) haben die Ursachen der Isomerie zwischen Fumar- und Maleïnsäure aufzuklären gesucht. Dafs diese Säuren die nach der Theorie möglichen zwei Fälle der Aethylendicarbonsäuren repräsentiren, ist durch den Umstand ausgeschlossen, dafs beide bei Anlagerung von Wasserstoff dieselbe gewöhnliche Bernsteinsäure liefern (2). Um zu entscheiden, ob eine Polymerie vorliege, wurden die Dampfdichten von Derivaten der Säuren, welche unzersetzt flüchtig sind, bestimmt. Es war diefs der Fumarsäureäther und das Maleïnsäureanhydrid. Die Bestimmungen wurden nach der Methode von Hofmann in Anilindampf ausgeführt. *Fumarsäureäther :* (Siedep. 215 bis 216⁰) Atomgewicht berechnet 172, gefunden 170·4; 171·3. *Maleïnsäureanhydrid :* (Schmelzp. 56 bis 57⁰) Atomgewicht berechnet 98, gefunden 94; 98·26. Diese Bestimmungen zeigen, dafs Fumarsäure und Maleïnsäure *gleiche* Atomgewichte besitzen. Es bleibt als Grund der Isomerie nur der Umstand übrig, dafs eine der Säuren eine sogenannte ungesättigte Verbindung sei, was sich vielleicht durch die gröfsere Neigung einer oder der anderen Säure, schwach saure Gruppen z. B. ƇN aufzunehmen, erweisen liefse. Bei Ihren Versuchen eine *isomere Aepfelsäure* synthetisch darzustellen, um aus dieser vielleicht eine mit Fumar- oder Maleïnsäure identische Säure zu erhalten, haben Hübner und Schreiber Chloral mit Cyanmethyl erhitzt, um zu einem Körper $ƇCl_3.C(ƟH)(CN)(ƇH_3)$ zu gelangen, aus dem durch Oxydation und Einwirkung von Wasserstoff $ƇH_3.Ƈ(ƟH)(ƇƟƟH)_2$ gebildet werden könnte. Es wurde jedoch wahrscheinlich durch Mitwirkung von

(1) Zeitschr. Chem. 1871, 712. — (2) Limpricht, Zeitschr. Ch[em.] 1869, 600.

Wasser ein schön krystallisirter in Wasser und Alkohol schwer löslicher Körper $C_8H_{19}Cl_4N_4O$ erhalten, dessen Constitution noch näher erforscht werden mufs.

Fumarsäure-äther.

A. Laubenheimer (1) hat den sauren Aether der Fumarsäure, die *Aethylfumarsäure*, dargestellt durch 5stündiges Erhitzen von Fumarsäure mit absolutem Alkohol auf 120°. Die Aethylfumarsäure $C_4H_2O_2\begin{cases}OC_2H_5\\OH\end{cases}$ bildet sich auch bei Behandlung einer siedenden alkoholischen Lösung von Aepfelsäure mit Salzsäure, dagegen gelang es nicht dieselbe durch partielle Verseifung des Fumarsäureäthyläthers darzustellen. Die Aethylfumarsäure bildet fettig anzufühlende Krystallblättchen, welche bei gelinder Wärme schmelzen, in Wasser wenig, leicht in Alkohol und Aether löslich sind. Das *äthylfumars. Silber*, durch Versetzen eines löslichen Salzes der Säure mit Silbernitrat dargestellt, scheidet sich als krystallinischer Niederschlag ab. 1 Th. Salz erfordert bei 8·9° 436 Th., bei 12·1° 331 Th. Wasser zur Lösung. In heifsem Wasser ist es leichter löslich. Der nach Hagen's (2) Methode dargestellte *Fumarsäureäthyläther* $C_4H_2O_2(OC_2H_5)_2$ hat den Siedepunkt 218° (corr.).

Rechtsweinsäure in Traubensäure und inactive Weinsäure.

E. Jungfleisch (3) hat durch Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren Rechtsweinsäure in Traubensäure und inactive Weinsäure übergeführt. 30 g Rechtsweinsäure werden mit 3 bis 4 g Wasser in widerstandsfähige Röhren eingeschlossen und 30 Stunden lang im Oelbade auf 175° erhitzt. Beim Oeffnen entweicht eine grofse Menge Gas. Das Product wird in siedendem Wasser aufgenommen, filtrirt und abgedampft. Bei nicht zu weit getriebener Concentration entstehen ausschliefslich Krystalle von Traubensäure. Die Mutterlauge, welche unveränderte

(1) Ann. Chem. Pharm. **164**, 294. — (2) Ann. Chem. Pharm. **80**, 274. — (3) Compt. rend. **75**, 439 u. 1789; Bull. soc. chim. [2] **19**, 201.

Rechtsweinsäure in Traubensäure und inactive Weinsäure.

Rechtsweinsäure, inactive Säure und Zersetzungsproducte enthält, wird zur Syrupconsistenz abgedampft. Abermals in geschlossenen Röhren auf 175° erhitzt liefert sie eine neue Quantität Traubensäure. Die Temperatur von 175° mufs genau eingehalten werden, darüber erhitzt zersetzt sich die Weinsäure und unterhalb erfolgt die Umwandlung sehr langsam. Die so erhaltene Traubensäure hat alle Eigenschaften der aus Weinstein gewonnenen. Operirt man ohne Zugabe von Wasser, so bildet sich Traubensäure in geringerer Quantität. Bei Operationen in gröfserem Mafsstabe wurden in ein schmiedeeisernes Autoclav von 1 l Inhalt 650 g Rechtsweinsäure und 100 g Wasser eingeschlossen und durch Erhitzen auf 180° über 100 g Traubensäure erhalten. Bei genügend langem Erhitzen verschwindet die Rechtsweinsäure vollkommen, dagegen halten sich in dem Reactionsproducte Traubensäure und inactive Weinsäure ein gewisses Gleichgewicht. Erst nach Entfernung der entstandenen Traubensäure gelingt es einen Theil der restirenden inactiven Weinsäure wieder in Traubensäure überzuführen. Reine inactive Weinsäure kann also durch einmalige Behandlung in beschriebener Weise nicht vollständig in Traubensäure verwandelt werden. Sowohl der Grad der Erwärmung als die Menge des zugesetzten Wassers wirkt modificirend auf den erwähnten Gleichgewichtszustand der Säuren im Gemische ein. Die inactive Weinsäure kann in gröfserer Quantität erhalten werden, wenn man Rechtsweinsäure mit der oben erwähnten Menge Wasser während zweier Tage im Autoclav nur auf 165° erhitzt. Nach Abscheidung der hierbei gebildeten geringen Menge von Traubensäure durch eine erste Krystallisation wird die Mutterlauge in zwei gleiche Theile getheilt, der eine Theil mit kohlens. Kalium genau neutralisirt und alsdann der andere Theil hinzugefügt. Hierdurch gelingt es d… Reste der Traubensäure und die unverändert gebliebe… Rechtsweinsäure in Form ihrer sauren schwer löslich… Kaliumsalze abzuscheiden. Aus der Mutterlauge der …

wähnten Salze erhält man das saure Kaliumsalz der inactiven Weinsäure. Das letztere wird durch Fällung in das Calciumsalz verwandelt und mit Schwefelsäure behandelt. Aus dem Filtrat erhält man die freie inactive Weinsäure in Krystallen.

Rechtsweinsäure in Traubensäure und inactive Weinsäure.

Auf Vorstehendes Bezug nehmend theilt Lecoq de Boisbaudran (1) eine Reihe von Versuchen mit, welche Ihn zu der Annahme geführt haben, daſs innerhalb einer Lösung von Weinsäure oder deren Salzen bei verschiedenen Temperaturen ähnliche Gleichgewichtszustände zwischen Rechts- und Linksweinsäure stattfinden. Bezüglich der angegebenen Versuche, deren Resultate nicht mitgetheilt sind und deren Beschreibung vieles Dunkle enthält, muſs auf die betreffende Abhandlung verwiesen werden.

Weinsäure gegen $KMnO_4$.

Wie A. Fleischer (2) bemerkte, wirkt Kaliumpermanganat in verschiedener Weise auf Weinsäure ein, je nachdem eine Mineralsäure zugesetzt wird oder nicht. Um nämlich eine bleibende rothe Färbung zu erzielen genügt ohne Säurezusatz die Hälfte von der Quantität Chamäleonlösung, welche verbraucht wird um die Reaction bei Säurezusatz hervorzurufen. Im ersten Falle bildet sich ein *Mangansalz* der Weinsäure, welches in vielfacher Beziehung von den darüber gemachten Angaben (3) abweicht. Im feuchten Zustande rosenroth, wird es beim Trocknen blässer und bei 100° und höherer Temperatur fast farblos. 1000 Th. Wasser lösen 2·17 Th. Mangansalz. Die siedende Lösung mit Alkohol versetzt scheidet kleine harte Krystalle aus. Die Analyse führte zur Formel $C_4H_4MnO_6$, $2 H_2O$. Ein saures Salz konnte nicht erhalten werden. Aehnliche Verschiedenheiten in Bezug auf die verbrauchten Mengen von Kaliumpermanganat, je nachdem Mineralsäuren bei der Reaction zugesetzt wurden oder nicht, zeigten sich bei der

(1) Bull. soc. chim. [2] 18, 167. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 350. — (3) Gmelin, Handb. der Chem. 5, 404.

Einwirkung von Chamäleonlösung auf Oxalsäure und Citronensäure.

Valeriansäure. J. Pierre und E. Puchot (1) haben die Hauptergebnisse Ihrer Studien über Valeriansäure folgendermafsen zusammengefafst. Die durch Oxydation von Amylalkohol erhaltene auf das Maximum ihrer Concentration gebrachte Valeriansäure siedet bei 178° bei normalem Druck von 760 mm. Sie hat die Dichte bei 0° = 0·9470, bei 54·65° = 0·8972, bei 99·9° = 0·8542, bei 147·5° = 0·8095. Sie enthält ein Aequivalent Wasser, welches ihr durch blofse Destillation nicht entzogen werden kann (2). Bei Gegenwart von Wasser im Ueberschufs bildet sich eine Mischung, welche ziemlich regelmäfsig zwischen 99·8 und 100° siedet und alsdann Dämpfe liefert, welche bei ihrer Condensation zwei getrennte Schichten bilden, deren untere eine wässerige Lösung von Valeriansäure und deren obere das Hydrat der Valeriansäure ist. Die Säure lenkt die Polarisationsebene des Lichtes in demselben Sinne wie krystallisirter Zucker ab, während Amylalkohol dieselbe im entgegengesetzten Sinne ablenkt. Der Valeriansäure-Butyläther und der Valeriansäure-Amyläther drehen dieselbe im gleichen Sinne wie Zucker. Die Ablenkung durch die letztere Substanz ist gleichwerthig mit einer Zuckerlösung von 6·6 Proc.

Trimethylessigsäure. A. Butlerow (3) hat die von Ihm (4) früher angekündigte Trimethylessigsäure in reichlicherer Menge erhalten. Bei der Einwirkung des tertiären Butyljodids $\mathrm{C(CH_3)_3J}$ auf Cyankalium in alkoholischer oder wässeriger Lösung entsteht im ersten Falle der Aethyläther des Trimethylcarbinols, im zweiten regenerirt sich das Trimethylcarbinol und nur Spuren von Nitril bilden sich. Besser

(1) Compt. rend. **75**, 1005. — (2) Vgl. diesen Bericht S. 8 Anm. (2). — (3) N. Petersb. Acad. Bull. **18**, 102; Deutsch. ch. G. Ber. 1872, 478 (Corresp.). — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1870, 422.

Trimethylessigsäure.

geht die Reaction bei der Einwirkung des Jodids auf trockenes Cyanquecksilber vor sich nach der Gleichung :



$$C(CH_3)_3J + Hg(CN)_2 = C(CH_3)_3CN + HgJCN.$$

Die Reaction erfordert Abkühlung, es entweicht stets etwas Isobutylen. Das Nitril, durch Destillation von Wasser gereinigt und durch Salzsäure vom Isocyanür befreit, siedet gegen 103°. Durch Digeriren mit alkoholischem Kali, Ausziehen des Kaliumsalzes mit Alkohol, Destillation mit Schwefelsäure und Entwässerung mittelst Phosphorsäureanhydrid wurde die Trimethylessigsäure $C(CH_3)_3CO_2H$ als glasartige Masse von Krystallen durchsetzt erhalten. Sie schmilzt bei 34 bis 35° und siedet bei 161°, ist nicht zerfliefslich, sondern schwer löslich in Wasser. Das *Baryumsalz* $(C_5H_9O_2)_2Ba + 5H_2O$ leicht löslich, krystallisirt in sternförmigen Nadeln. Das *Silbersalz* $C_5H_9O_2Ag$ krystallisirt aus wässeriger Lösung in Blättchen, aus saurer in kleinen Nadeln, ein Verhalten, wodurch es sich von dem Silbersalz der gewöhnlichen Valeriansäure unterscheidet.

Glutansäure gegen HJ.

W. Dittmar (1) hat die von Ritthausen (2) entdeckte Glutansäure eingehender studirt. Zur Entscheidung der Frage, ob diese Säure identisch oder isomer mit einer der drei Homomalsäuren sei, wurde die Reduction derselben durch Jodwasserstoff ausgeführt, da zur Untersuchung geeignete Derivate nicht erhalten werden konnten. Nach der von Ritthausen (3) angegebenen Methode wurde aus Conglutin Glutaminsäure dargestellt und aus dieser durch Einwirkung salpetriger Säure die Glutansäure selbst erhalten. Die Eigenschaften der Glutansäure erwiesen sich als verschieden von denen der Itamalsäure von Swarts, da sie mit Wasserdämpfen nicht flüchtig war und nicht in ausgebildeten Krystallen erhalten werden konnte. Die Reduction der Glutansäure wurde in der Weise ausgeführt,

(1) J. pr. Chem. [2] 5, 338. — (2) Jahresber. f. 1868, 542. — (3) Jahresber. f. 1866, 719.

Glutansäure gegen HJ.

dafs man die auf dem Wasserbad concentrirte Säure mit dem 4fachen Gewicht völlig mit Gas gesättigter Jodwasserstoffsäure in zugeschmolzenen Röhren 8 Stunden auf 120° erhitzte. Zur Entfernung der Hauptmasse des ausgeschiedenen Jods wurde das Reactionsproduct unter Ersatz des verdampfenden Wassers so lange gekocht als noch violette Dämpfe sich zeigten. Nach dem Erwärmen der Flüssigkeit mit Baryumcarbonat erhält man ein Filtrat, in welchem nur noch Jodid und das Baryumsalz der *Desoxyglutansäure* vorhanden sind. Alkohol scheidet das letztere fast vollständig als krystallinischen Niederschlag ab. Nach mehrfachem Fällen und Umkrystallisiren kann das *Baryumsalz* rein in sehr leicht löslichen kleinen wasserhellen Nadeln von der Zusammensetzung $C_5H_6BaO_4$, $5 H_2O$ erhalten werden. Das Krystallwasser geht theilweise schon beim Liegen an der Luft, leicht und vollständig im trockenen Luftstrom bei 100° weg. Das durch Zersetzung des Baruymsalzes mit Bleiacetat erhaltene *Bleisalz*, ist ein weifser amorpher Niederschlag, der im Luftstrom bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet die Zusammensetzung $C_5H_6PbO_4$ besitzt. Das *Silbersalz* durch Silbernitrat gefällt, ist ein weifser voluminöser Niederschlag von thonähnlicher Consistenz, am Lichte eine grauliche Färbung annehmend. Beim Kochen einer verdünnten Lösung der freien Säure mit Silbercarbonat kann man beim raschen Filtriren das Salz in Nadeln erhalten. Beide Erscheinungsformen enthalten die der Formel $C_5H_6Ag_2O_4$ entsprechende Silbermenge. Das *Calciumsalz* durch Zusatz von Calciumcarbonat zur freien Säure erhalten, bildet dünnblätterige, opake Krystalle mit 1 Mol. Krystallwasser, das bei 120° theilweise, bei 180° vollständig weggeht. Der Kalk- und Wassergehalt führen zur Formel $C_5H_6CaO_4$, H_2O. Das *neutrale Ammonsalz* geht beim Eindampfen der wässerigen Lösun- unter Ammoniakverlust in das *saure Salz* über, welches schönen, concentrich gruppirten Krystallen erhalten wurd deren Ammoniakgehalt der Formel $C_5H_7(NH_4)O_4$ entsprac

Die *Desoxyglutansäure* durch Zersetzen des Silbersalzes mit concentrirter Salzsäure erhalten, ist in Wasser sehr löslich und bildet grofse, wohl ausgebildete, monoklinische Krystalle bis zu 1 cm Länge und Breite. Nach Messungen von G. vom Rath ist das Axenverhältnifs : a (Klinodiag.) : b (Orthodiag.) : c = 2·6841 : 1 : 2·065; c : a = 96°45′; Comb. : ∞P . −P∞ . 0P . ∞P∞; ∞P∞ : ∞P = 110°34′; 0P : − ∞P = 92°22′; 0P : −P∞ = 103°22′. Die Zusammensetzung der im Vacuum getrockneten Substanz ist $C_5H_8O_4$. Die Säure ist leicht löslich in Alkohol und Aether; bei etwa 238° geräth sie in unregelmäfsiges Sieden, wobei das Thermometer rasch höher steigt. Sie zersetzt sich dabei theilweise und zwar wesentlich in Anhydrid und Wasser, *ohne* Abgabe von Kohlensäure. Zahlreiche mit grofser Sorgfalt angestellte Schmelzpunktbestimmungen der Säure von verschiedenster Abstammung lieferten Werthe, welche von 93·8 bis 97·5° schwankten. Nach Kekulé (1) schmilzt die bei Hydrogenirung der Itacon-, Citracon- und Mesaconsäure entstehende Pyroweinsäure bei 111 bis 114°, ebenso die aus Weinsäure und Cyanbuttersäure von Wislicenus (2) dargestellte Pyroweinsäure bei 111 bis 112°. Diese Thatsachen zusammen mit den für das Baryum- und Calciumsalz gefundenen Abweichungen von den entsprechenden Pyrotartraten (3) führen zu der Annahme, dafs die *Desoxyglutansäure* mit der Pyroweinsäure nicht identisch, und folglich auch die *Glutansäure* mit keiner der drei Homomalsäuren identisch sei, da diese bei der Reduction entsprechend den Säuren, von denen sie abstammen, die gleiche Pyroweinsäure liefern würden. Da die Desoxyglutansäure, sowohl wie die Pyroweinsäure, beim Erhitzen Kohlensäure nicht entwickeln, so wird die eine als Orthopropylendicarbonsäure, die andere als Methylbernsteinsäure aufzufassen sein, gemäfs den Formeln : Glutansäure gegen HJ.



$$CH_2\langle{}^{CH_2-CO_2H}_{CH_2-CO_2H} \quad \text{und} \quad CH_3-CH\langle{}^{CO_2H}_{CH_2-CO_2H}.$$

(1) Jahresber. f. 1861, 371; f. 1862, 318. — (2) Jahresber. f. 1869, 542. — (3) Arppe, Jahresber. f. 1847 u. 1848, 510; f. 1858, 427.

Welcher Formel jede von den Säuren entspricht ist noch festzustellen.

Drehungsvermögen der Glutan- und Aepfelsäure.

Das Drehungsvermögen der Glutansäure und Aepfelsäure, aus Glutamin- und Asparaginsäure durch salpetrige Säure erhalten, ist von H. Ritthausen ermittelt worden (1). Beide Säuren drehen die Polarisationsebene *links*. Das spec. Drehungsvermögen ergab sich für die Glutansäure am Soleil'schen Saccharimeter zu —9·15° entsprechend — 1·98° des Wild'schen Polaristrobometers. Für die Aepfelsäure wurde dasselbe gefunden zu —4·74° (nach Pasteur = —5·0°) entsprechend —1·04° in Wild'schen Graden. Das Rotationsvermögen beider Säuren entspricht bezüglich der Gröfse der Ablenkung dem der Muttersubstanzen, deren spec. Drehungsvermögen gefunden war (2): Glutaminsäure = + 34·7°, Asparaginsäure = + 25,16°.

Pyroweinsäure.

Einer vorläufigen Mittheilung zufolge haben W. Markownikoff und H. Tupolef (3) aus der α-Brombuttersäure eine Pyroweinsäure erhalten, welche in ihrem Verhalten sich verschieden zeigt von den zwei isomeren Pyroweinsäuren, welche Wislicenus (4) aus Brombuttersäure erhalten hat, da sie beim Erhitzen sich in Buttersäure und Kohlensäure spaltet. Aus Bromisobuttersäure beabsichtigen Dieselben eine weitere isomere Pyroweinsäure darzustellen.

Itaconsäure, Elektrolyse.

Beziehung nehmend auf theoretische Betrachtungen Carstanjen's (5) über isomere Allylene hat G. Aarland (6) die früher von Ihm (7) in Gemeinschaft mit Carstanjen ausgeführte Elektrolyse des itacons. Kaliums wiederholt. Die Operation wurde mit Kaliumsalz aus gereinigter Itaconsäuse dargestellt, in einem ausführlich beschriebenen Apparat vorgenommen. Das auftretende Gas, welches von Silberlösung nicht absorbirt wurde, zeigte

(1) J. pr. Chem. [2] 5, 354. — (2) Jahresber. f. 1869, 807 u. 808. (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 329 (Corresp.); vgl. daselbst 18[illegible] 564. — (4) Jahresber. f. 1869, 544. — (5) Jahresber. f. 1871, 394. (6) J. pr. Chem. [2] 6, 256. — (7) Jahresber. f. 1871, 594.

gleichwohl den Geruch des Allylens. Es wurde in mit Brom gefüllten Liebig'schen Kugelapparaten aufgenommen. Gegen Mitte des Versuches wurde ein sehr geringer Niederschlag von Allylensilber bemerkt, der wahrscheinlich von einem Allylen herrührte, das durch die Zersetzung der durch den elektrischen Strom gebildeten Mesaconsäure entstanden war. Nach Wegnahme des überschüssigen Broms durch Natronlauge schied sich aus dem Inhalte der vorgelegten Kugelapparate *Allylendibromid* als farbloses Oel ab. Die Analysen sind in naher Uebereinstimmung mit der Formel $C_3H_4Br_2$. Bei der Ueberführung des Allylendibromids in das Tetrabromid durch Einschliefsen mit überschüssigem Brom in zugeschmolzene Röhren und Erhitzen auf 100 bis 110° entwich etwas Bromwasserstoff, welcher Umstand auf eine geringe Verunreinigung des Allylendibromids mit Propylenbromid hinweist. Im Rückstande wurde die erwartete Brenzweinsäure nicht gefunden, wahrscheinlich hatte dieselbe sich direct gespalten in Propylen, Kohlensäure und Wasserstoff

Itaconsäure, Elektrolyse.



$$C_3H_6(COOH)_2 = C_3H_6 + 2\,CO_2 + H_2.$$

Das auf oben beschriebene Weise erhaltene *Allylentetrabromid*, dessen Formel $C_3H_4Br_4$ durch den Bromgehalt festgestellt wurde, bildet weifse stark und unangenehm riechende Krystalle, weicht also von dem gewöhnlichen Allylenbromid ab. In dem Zelleninhalt konnte *Acrylsäure* nachgewiesen werden. Aufserdem wurde im Zellenrückstand noch eine feste Säure vom Schmelzp. 200·5° nachgewiesen, welche sich unzweifelhaft als Mesaconsäure herausstellte. Die Itaconsäure liefert also bei der Elektrolyse ein Allylen, welches Wasserstoff gegen Metalle nicht austauschen zu können scheint. Bei der Elektrolyse der Citraconsäure bildet sich ein Allylen, dessen Eigenschaften ganz verschiedene sind.

T. Morawski (1) hat durch Behandlung der Itacon- Monochlor-itamalsäure.

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **66**, 454.

Monochloritamalsäure. säure mit Chlor die der Monochlorcitramalsäure von Carius (1) entsprechende Monochloritamalsäure dargestellt, welche Wilm (2) nach der Methode von Carius durch Addition von Unterchlorigsäurehydrat an Itaconsäure nicht hatte erhalten können. Aus der sorgfältigst gereinigten Itaconsäure wurde das Natriumsalz dargestellt und in die Lösung desselben so lange Chlor eingeleitet, bis die Flüssigkeit durch einen Ueberschuſs des Gases grünlich gefärbt war. Hierauf wurde Salzsäure zugesetzt und auf dem Wasserbade erhitzt, wobei neben viel Wasser kleine Mengen eines nicht näher untersuchten Oeles übergingen, dessen Dampf die Schleimhäute heftig reizte. Der Inhalt der Retorte zur Trockne verdampft wurde mit Aether extrahirt. Beim Abdestilliren des letzteren blieb eine sauer reagirende syrupöse Flüssigkeit zurück, welche nochmals in Aether gelöst nach dem Verdunsten desselben krystallinisch erstarrte. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser wurden schlieſslich kleine farblose, leicht lösliche Krystalle $\Theta_5H_7Cl\Theta_5$ erhalten, deren Lösung im Gegensatz zur Monochlorcitramalsäure mit concentrirter Lösung von essigs. Baryum keinen krystallinischen Niederschlag gab. Bei der Leichtigkeit, mit welcher sich die Säure bei Gegenwart von Basen zersetzt, ist die Darstellung von Salzen unmöglich. Die Basicität der Säure wurde durch ein ausführlich beschriebenes Titrirverfahren ermittelt. Das Molekulargewicht ergab sich zu 186·5, berechnet 182·5.

Citronensäure. M. Sarandinaki (3) hat gefunden, daſs Citronensäure aus wässeriger Lösung, welche nicht über 100° erhitzt worden ist, sich in Verbindung mit 1 Mol. Krystallwasser $\Theta_6H_8\Theta_7 + H_2\Theta$ ausscheidet; an der Luft, rascher beim Erwärmen auf 130°, entweicht das Krystallwasser. Die bei 130° getrockneten Krystalle in Wasser gelöst, sowie die

(1) Jahresber. f. 1863, 386. — (2) Jahresber. f. 1867, 469. (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 1100 (Corresp.).

wässerige Lösung der Säure längere Zeit im Sieden erhalten, liefern bei der Krystallisation wasserfreie Citronensäure $G_6H_8\Theta_7$, welche der Verfasser für isomer mit der gewöhnlichen Säure hält. Den *neutralen Aethyläther* $G_6H_5(G_2H_5)_3\Theta_7$ hat Sarandinaki durch Digeriren mit alkoholischer Ammoniaklösung in geschlossenen Röhren bei 75 bis 110° in die Verbindung $G_6H_5(NH_2)_2(G_2H_5\Theta)\Theta_4$ übergeführt, welche er *Citramethan* nennt. Letzteres stellt ein dunkelgrünes, amorphes hygroskopisches Pulver dar, löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, von großem Färbevermögen.

J. Creuse (1) beschreibt mehrere citronens. Salze. Citronens. Salze. Ein *Wismuthsalz* der Formel $BiO_3, C_{12}H_5O_{11} + 2HO$ wurde erhalten durch Fällung des salpeters. Wismuth durch neutrales citronens. Alkali. Es ist unlöslich in Wasser. Ein Doppelsalz, *citronens. Wismuth-Ammon,* welches in der Medicin angewandt wird, obgleich seine wässerige Lösung etwas unbeständig ist, kann beim Abdampfen der neutralen Lösung in Krystallen erhalten werden, welche durch Verlust von etwas Ammoniak sauer reagiren. Die Zusammensetzung dieses Salzes ist $1^1/_2(NH_3), BiO_3, C_{12}H_5O_{11} + 4HO$, in neutraler Lösung dagegen $2(NH_3), BiO_3, C_{12}H_5O_{11}$. *Citronens. Wismuth-Kalium* und *Wismuth-Natrium* der Formel $2KO, BiO_3, C_{12}H_5O_{11}$ und $2NaO, BiO_3, C_{12}H_5O_{11}$ wurden erhalten durch Hinzufügung von 2 Aeq. kaustischem Alkali zu dem in Wasser suspendirten oben beschriebenen citronens. Wismuth. Sie sind löslich in Wasser und nicht krystallisirbar. Gleiche Eigenschaften besitzt das *citronens. Wismuth-Lithium* $2LiO, BiO_3, C_{12}H_5O_{11}$, erhalten durch Hinzugabe von 2 Aeq. kohlens. Lithium zu citronens. Wismuth.

H. Bassett (2) hat die bei Einwirkung von Salpeter- Einwirkung von Salpetersäure auf Citronensäure.

(1) Chem. News 26, 50; Pharm. J. Trans. [3] 2, 547. — (2) Chem. Soc. J. [2] 10, 98; Zeitschr. Chem. 1871, 701.

Einwirkung von Salpetersäure auf Citronensäure. säure auf Citronensäure von Baup (1) erhaltenen Körper näher untersucht. Citronensäure wurde mit Salpetersäure von 1·45 spec. Gew. gelinde erwärmt, bis die Reaction begann. Als die gröfste Menge der Salpetersäure zersetzt oder ausgetrieben war, schied sich auf Wasserzusatz ein Oel ab, welches, wenn es mit einem Glasstab berührt wurde, krystallinisch erstarrte. Die Mutterlauge enthält neben etwas Mesaconsäure viel Oxalsäure. Der ölartig sich abscheidende Körper besteht aus einem Gemenge zweier neutraler krystallinischer Körper und einer kleinen Menge eines gelben Oeles, deren Trennung sehr schwierig ist. Die festen Körper lassen sich durch fractionirte Krystallisation rein erhalten. Der löslichere von beiden, aus warmem Chloroform in grofsen gut ausgebildeten Prismen krystallisirend, stimmt in seinen Eigenschaften mit dem Eulyt von Baup überein. Er schmilzt bei 99·5°; bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimirbar, zersetzt er sich bei höherer Temperatur unter Entwickelung salpetriger Dämpfe. Von alkoholischem Kali wird er unter Bildung von salpetrigs. Salz und von einem braunen in Alkalien löslichen Harz zersetzt. Die Analysen ergaben die Formel $C_6H_6N_4O_7$. Der schwerer lösliche Körper Dyslyt kann aus siedendem Alkohol leicht rein in feinen langen Nadeln erhalten werden. Sein Schmelzpunkt liegt bei 189°, beim Erkalten erstarrt er erst zwischen 135 und 160°. Gegen alkoholisches Kali verhält er sich ganz wie der Eulyt. Die Analysen ergaben die Formel $C_8H_6N_4O_6$.

Dextronsäure. Bei Fortsetzung der Arbeit : „Zur Kenntnifs einiger Zuckerarten“ (2) hat J. Habermann (3) nach dem Verfahren von Hlasiwetz und Barth (4), dadurch dafs Er eine Dextrinlösung zunächst bromt und hierauf mit Silberoxyd behandelt, eine Säure erhalten, die Er Dextronsäure

(1) Jahresber. f. 1851, 406. — (2) Jahresber. f. 1870, 838. (3) Ann. Chem. Pharm. 162, 297; Deutsch. ch. Ges. Ber. 18 167. — (4) Jahresber. f. 1862, 295.

nennt. Das *Calciumsalz* dieser Säure schiefst in kleinkugeligen Aggregaten feiner mikroskopischer Nädelchen an. Es ist isomer mit dem Calciumsalz der Gluconsäure $C_6H_{11}CaO_7$, unterscheidet sich jedoch von diesem durch leichtere Krystallisirbarkeit und geringere Löslichkeit. Das *Baryumsalz* gleicht sehr dem der Gluconsäure. Aus dem mit Bleiessig dargestellten Bleisalz wurde durch Schwefelwasserstoff die freie Säure gewonnen, welche einen farblosen sauren Syrup darstellt. Dafs Gluconsäure und Dextronsäure nicht identisch, sondern isomer sind, ergiebt sich daraus, dafs im Molekulardrehungsvermögen die Dextronsäure von der Gluconsäure um + 5° differirt. Ferner differirten die Löslichkeitsverhältnisse und der Krystallwassergehalt der Calcium- und Baryumsalze wie folgt: Dextronsäure.

Dextrons. Calcium	$C_6H_{11}CaO_7 + \frac{1}{2}H_2O$	löslich in	34 Th. Wasser	bei 16°
Glucons. Calcium	$C_6H_{11}CaO_7 + H_2O$	„ „	25 „	„ 16°
Dextrons. Baryum	$C_6H_{11}BaO_7 + 2H_2O$	„ „	5½ „	„ 80°
Glucons. Baryum	$C_6H_{11}BaO_7 + 1\frac{1}{2}H_2O$	„ „	6 „	„ 80°.

Bei Gelegenheit einer Arbeit über substituirtes Pyrrol hat M. Köttnitz (1) einige Derivate der Schleimsäure beschrieben. *Schleims. Anilin* wird dargestellt, indem man in ein siedendes Gemisch von Schleimsäure mit viel Wasser Anilin in kleinen Portionen einträgt, bis die Flüssigkeit klar geworden ist. Nachdem man heifs filtrirt hat, scheidet sich das schleims. Anilin in schönen Drusen aus. Nach dem Umkrystallisiren bildet das Salz schwach gelb gefärbte Krystalle, welche in siedendem Wasser sich lösen und bei längerem Kochen Anilin verlieren. In siedendem Alkohol ist das Salz unlöslich. Das neutrale Salz besitzt die Formel $C_6H_{10}O_8(C_6H_7N)_2$. Ein saures Salz $C_6H_{10}O_8(C_6H_7N)$ konnte in vollkommener Reinheit durch längeres Kochen der Lösung des neutralen Salzes nicht Schleimsäurederivate.

(1) J. pr. Chem. [2] 6, 136.

Schleimsäurederivate. erhalten werden. *Schleimsäureanilid* hat Köttnitz auf verschiedenen Wegen erhalten. Beim Erhitzen des schleims. Anilins im Luftbade anfangs auf 100°, später unter grofser Vorsicht auf 115 bis 120°, verliert dasselbe Wasser und geht in das Schleimsäureanilid über nach folgender Gleichung :



$$C_6H_{10}O_8(C_6H_5H_2N)_2 - 2\,H_2O = C_6H_8O_6(C_6H_5HN)_2.$$

Das Schleimsäureanilid wird auch erhalten, wenn man Schleimsäure mit überschüssigem Anilin am Rückflufskühler erhitzt. Siedendes Wasser zieht aus der Reactionsmasse das schleims. Anilin aus, während Schleimsäureanilid ungelöst zurückbleibt. Am leichtesten erhält man das Anilid durch Einwirkung von Anilin auf den Schleimsäureäthyläther. Das Schleimsäureanilid bildet kleine dünne weifse Blättchen, unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln und in verdünnten Mineralsäuren. Von concentrirter Kalilauge wird es beim Kochen unter Bildung von Anilin zersetzt. Rauchende Salpetersäure löst es unter Bildung eines gelben Körpers, der wahrscheinlich ein nitrirtes Anilid ist. Ein Schleimsäureanil $C_6H_8O_6NC_8H_5$ konnte nicht dargestellt werden. *Schleims. Toluidin* $C_6H_{10}O_8(C_7H_9N)_2$, auf gleiche Weise wie das Anilinsalz erhalten, bildet gelblich gefärbte Krystalle, in siedendem Wasser schwerer löslich als das Anilinsalz, bei längerem Kochen verliert es Toluidin. *Schleimsäuretoluidid* $C_6H_8O_6(C_7H_7HN)_2$ bildet sich beim Erwärmen des schleims. Toluidins im Luftbade, sowie durch Einwirkung von Toluidin auf Schleimsäureäthyläther. Es bildet weifse dünne Blättchen, ebenso unlöslich wie das Schleimsäureanilid.

Dinitroheptylsäure. Durch Behandeln der Mutterlauge von der Bereitung der Camphersäure mit Salpetersäure hat H. A. Kullhem(1) eine neue Nitrosäure erhalten, die Er *Dinitrohephtylsäure* nennt. Die Mutterlauge, welche nach Schwanert's A -

(1) Ann. Chem. Pharm. **163**, 231.

gaben hauptsächlich Camphresinsäure enthält, wurde 6 bis 10 Tage lang unter Zurückgießen des Destillates in einer Retorte unter Zusatz von viel gewöhnlicher und ein wenig rauchender Salpetersäure gekocht. Der beim Erkalten sich ausscheidende krystallinische Bodensatz besaß nach dem Abpressen und Umkrystallisiren die Formel $\Theta_6H_{10}(N\Theta_2)_2\Theta_2$. Diese Säure, wenig löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser, krystallisirt in feinen weißen Blättchen, leicht löslich in Alkohol und Aether. Bei 140° verflüchtet sie sich in Dämpfen, welche sich zu glänzenden Krystallen verdichten. Bei 215° schmilzt sie unter Zersetzung. Aus erwärmter concentrirter Schwefelsäure scheidet sie sich beim Erkalten unverändert aus. Das *Natriumsalz* $\Theta_6H_9(N\Theta_2)_2Na\Theta_2 + 4H_2\Theta$ krystallisirt in großen, leicht löslichen, schiefen rhombischen Tafeln, welche an der Luft verwittern. Das *Ammonsalz* krystallisirt in schönen monoklinischen Krystallen und besitzt die Formel $\Theta_6H_9(N\Theta_2)_2(NH_4)\Theta_2$. Das *Baryumsalz* $\Theta_6H_9(N\Theta_2)_2Ba\Theta_2 + 2^1/_2H_2\Theta$, prismatische luftbeständige Krystalle. Das *Calciumsalz*, büschelförmig gruppirte Nadeln bildend, hat die Formel $\Theta_6H_9(N\Theta_2)_2Ca\Theta_2 + 1^1/_2H_2\Theta$. Das *Silbersalz* $\Theta_6H_9(N\Theta_2)_2Ag\Theta_2$ schwer löslich in kaltem Wasser, krystallisirt in quadratischen Tafeln. Dinitroheptylsäure.

Im Verfolg früherer mit Zincke gemeinschaftlich unternommener Arbeiten (1) hat A. Franchimont (2) aus dem Hexylalkohol, abgeschieden aus dem ätherischen Oele von Heracleum giganteum, die Heptylsäure erhalten, nach der bei der Darstellung der Nonylsäure beschriebenen Methode (3). Die Säure bildet eine farblose ölige Flüssigkeit von schwachem Fettgeruch. Sie siedet bei 762·7 mm Druck (auf 0° reducirt) bei 223 bis 224° (Quecksilberfaden ganz im Dampf), erstarrt bei —18° zu einer blättrig krystallinischen Masse, welche bei —8° wieder flüssig wird. Heptylsäure.

(1) Jahresber. f. 1871, 420 u. 595. — (2) Arch. néerland. 7, 466; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 786. — (3) Vgl. diesen Bericht S. 531.

Heptylsäure. Spec. Cew. = 0·9212 bei 24°. Der *Aethyläther,* mit absolutem Alkohol und concentrirter Schwefelsäure aus der Säure dargestellt, ist farblos, flüssig, von angenehmem Fruchtgeruch, hat bei 24° das spec. Gew. 0·874 und siedet bei 761·13 mm Druck bei 187 bis 188°, erstarrt noch nicht bei —18°. Das *Natriumsalz* krystallisirt in flachen sternförmig vereinigten Nadeln. Die wässerige Lösung des *Ammonsalzes* verliert beim Erwärmen Ammoniak und gesteht dann beim Erkalten zu einer milchigen Gallerte. Das *Baryumsalz* $(C_7H_{13}O_2)_2Ba$ krystallisirt in glänzenden dünnen Blättchen ohne Krystallwasser, die bei 240° schmelzen. Das *Calciumsalz* $(C_7H_{13}O_2)_2Ca + H_2O$, durch Fällen einer Chlorcalciumlösung mit der Ammonsalzlösung der Säure erhalten, bildet dünne flache Nadeln. Durch Kochen mit Wasser wird es zersetzt, indem ein Gemenge von basischen Salzen entsteht. Das *Zinksalz,* durch Fällen einer Zinksulfatlösung mit dem Ammonsalz erhalten, stimmt zur Formel $(C_7H_{13}O_2)_2Zn + {}^1/_2 H_2O$. Aus Alkohol krystallisirt es mit 2 Mol. Alkohol. Der Schmelzpunkt des letzteren an der Luft getrockneten Salzes liegt bei 132°. In Wasser ist es sehr schwer löslich und zersetzt sich beim Kochen damit unter Abscheidung unlöslicher basischer Salze. Das *Cadmiumsalz* $(C_7H_{13}O_2)_2Cd + {}^1/_2 H_2O$, schwer löslich in Wasser, leicht in siedendem absolutem Alkohol, liefert schöne atlasglänzende Blättchen, die bei 96° schmelzen. Das *Bleisalz* $(C_7H_{13}O_2)_2Pb$, weifses Pulver bei 79 bis 80° schmelzend, löst sich schwer in siedendem Wasser und krystallisirt in seideglänzenden Blättchen. Das *Kupfersalz* $(C_7H_{13}O_2)_2Cu$ scheidet sich beim Vermischen der Lösung eines Kupfersalzes und des Ammonsalzes der Säure als grüne, weiche, bald körnig werdende Masse aus. Aus Alkohol scheidet sich das Salz flüssig aus und erstarrt erst nach längerer Zeit zu Gruppen von kurzen Prismen. I s *Silbersalz* $C_7H_{13}O_2Ag$ bildet dünne, aus mikroskopisc n Prismen bestehende Krusten. Da der Alkohol, aus welch n die Heptylsäure dargestellt wurde, der normale ist, so kom t

auch der Säure die normale Structur zu. Schorlemmer (1) erklärt Seine aus dem normalen Heptan dargestellte Heptylsäure für identisch mit der aus dem Ricinusöle erhaltenen Oenanthylsäure, über welche eine Untersuchung von Filley existirt. Die Eigenschaften der letzteren stimmen jedoch durchaus nicht überein mit denen der Heptylsäure Franchimont's, weshalb die Identität der beiden Heptylsäuren noch eine offene Frage ist. Bezüglich einiger Bemerkungen über die Differenzen der spec. Gew. der normalen Fettsäuren von der Ameisensäure aufsteigend verweisen wir auf die Originalabhandlung. Heptylsäure.

Bei der Fortsetzung Ihrer früheren Untersuchungen (2) über das ätherische Oel ausländischer Heracleumarten fanden A. Franchimont und Th. Zincke (3), dafs der aus dem Essigsäure-Octyläther erhaltene Octylalkohol identisch sei mit dem früher von Zincke aus dem Oel der einheimischen Species dargestellten Alkohol. Aus letzterem Alkohol wurde durch Erhitzen des Jodids mit Cyankalium und Alkohol und Verseifen des entstandenen Cyanids mit alkoholischem Kali eine Säure mit 9 Kohlenstoffatomen erhalten. Die Säure, für welche der Name Nonylsäure gewählt wurde, ist eine farblose ölige Flüssigkeit, welche bei niederer Temperatur blättrig krystallinisch erstarrt und bei + 10° wieder schmilzt. Die durch Destillation gereinigte Säure, nach dem Erstarren scharf ausgeprefst, schmolz bei + 12 bis 12·5° und erstarrte bei + 11·5°. Der Siedepunkt der Säure bei 758·8 mm Druck (auf 0° reducirt) liegt bei 253 bis 254° (Quecksilberfaden ganz im Dampf), das spec. Gew. beträgt bei 17·5° 0·9065. In Wasser ist die Säure schwierig löslich, sie destillirt langsam mit Wasserdämpfen über. Der *Methyläther* $C_9H_{17}O_2(CH_3)$ ist eine farblose leicht bewegliche Flüssigkeit, vom spec. Gew. 0·8765 bei 17·5°, beim Nonylsäure.

(1) Jahresber. f. 1871, 369. — (2) Jahresber. f. 1871, 420 u. 595. — (3) Arch. néerland. 7, 359; Ann. Chem. Pharm. 164, 333; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 19.

Nonylsäure. Druck von 756·83 mm (wie oben) bei 213 bis 214° siedend. Der *Aethyläther* $C_9H_{17}O_2C_2H_5$ siedet bei 227 bis 228° unter 756·92 mm Druck, spec. Gew. 0·8635 bei 17·5°. Das *Kalium-*, *Natrium-* und *Ammonsalz* bilden perlmutterglänzende Blättchen. Das Kaliumsalz wird von heifsem Alkohol zersetzt, das Ammonsalz verliert in wässeriger Lösung beim Erwärmen Ammoniak. Das *Baryumsalz* $(C_9H_{17}O_2)_2Ba$ krystallisirt in dünnen atlasglänzenden Blättchen, in Wasser und Alkohol schwer löslich. Das *Calciumsalz* $(C_9H_{17}O_2)_2Ca$, erhalten durch Fällen einer Chlorcalciumlösung mit dem Ammonsalze der Säure, krystallisirt aus Alkohol in silberglänzenden Blättchen. Andere und zwar anscheinend Gemenge von basischen Salzen werden erhalten, wenn die Säure in verdünntem Kalkwasser gelöst wird und nach Entfernung des Kalküberschusses durch Kohlensäure zur Krystallisation verdampft wird. Das *Kupfersalz* $(C_9H_{17}O_2)_2Cu$, wie das Kalksalz erhalten, scheidet sich aus alkoholischer Lösung in dunkelgrünen Tröpfchen aus, die zu Warzen erstarren. Es schmilzt bei etwa 260°. Das *Cadmiumsalz* bildet weifse glänzende Blättchen, die bei 96° schmelzen und lange flüssig bleiben. In Alkohol schwerer löslich als das Kupfersalz. Das *Zinksalz* bei 131 bis 132° schmelzend, beim Erkalten krystallinisch erstarrend ist in siedendem Alkohol schwer löslich. Das *Bleisalz*, ein körniges weifses Pulver, bei 90 bis 91° schmelzend, enthält mehr Blei als die Formel des neutralen Salzes erfordert. Die Nonylsäure mufs dieselbe Constitution besitzen wie der von Zincke früher (1) dargestellte Octylalkohol, welcher nach Ihm die Formel $\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}CH\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OH$ hat, gestützt auf die wahrscheinliche Identität des aus dem Alkohol dargestellten Kohlenwasserstoffes mit dem von Schorlemmer (2) aus secundärem Octylalkohol erhalte[nen]

(1) Jahresber. f. 1869, 370. — (2) Jahresber. f. 1869, 367; 1870, 369.

Kohlenwasserstoff, für welchen Derselbe obige Structurformel aufstellte. Schorlemmer betrachtet aber jetzt den Kohlenwasserstoff als den normalen. Dieser Ansicht schliefsen sich Franchimont und Zincke an und glauben, dafs in der Nonylsäure die normale Kohlenstoffkette vorhanden ist. Es ist die Identität der Nonylsäure mit einer der Pelargonsäuren noch nicht entschieden, dagegen ist Wahrscheinlichkeit der Identität der Nonylsäure mit der aus Rautenöl erhaltenen Säure vorhanden.

R. Maly (1) hat Seine früheren (2) Untersuchungen über die Abiëtinsäure zu Ende geführt. Auf Grund einer Untersuchung des französischen Galipots von J. Duvernoy (3) glaubte Strecker (4) die Chemie der Harzsäuren vereinfachen zu können. Maly weist das Gegentheil nach, indem Er an der Existenz einer Säure $C_{44}H_{64}O_5$, verschieden von der Sylvinsäure Strecker's und der Pimarsäure Duvernoy's $C_{20}H_{30}O_2$, festhält. Bei den Krystallisationen aus Colophonium ist eine Verschiedenheit zu bemerken. Helles grobgestofsenes Colophoninm wird ein paar Tage lang mit schwachem Weingeist digerirt, der Alkohol vom krystallinisch gewordenen Brei abgegossen und dieser nach dem Abpressen in starkem heifsem Weingeist gelöst. Beim Verdunsten erhält man eine weifse Krystallkruste (Krystallisation I). Die Mutterlauge davon in Eis gestellt, liefert lockere weifse Blättchen, welche die Hauptmasse ausmachen und die Abiëtinsäure darstellen (Krystallisation II). Die beiden Krystallisationen sind in Bezug auf Schmelzpunkt und Zusammensetzung ihrer Salze etwas verschieden. Die Krystallisation I schliefst sich der Formel $C_{20}H_{32}O_2$ sehr nahe an, während für II durch Verbrennungen und zahlreiche Salzanalysen die Formel $C_{44}H_{64}O_5$ bestätigt wird. Die Schmelzpunktbestimmungen sind wegen des nicht Abiëtinsäure.

(1) Ann. Chem. Pharm. 161, 115. — (2) Jahresber. f. 1861, 389; f. 1863, 402; f. 1864, 408; f. 1865, 402. — (3) Jahresber. f. 1868, 5[illegible]. — (4) Jahresber. f. 1868, 572 Anm. (1).

Abiëtinsäure. plötzlich erfolgenden Ueberganges in den flüssigen Aggregatzustand schwierig auszuführen, auch der Umstand, dafs sowohl die freie Säure als einige ihrer Salze Sauerstoff aus der Luft absorbiren, macht die analytischen Resultate unsicher. Deshalb wurden vorzüglich Salze der Säure zur Analyse verwandt. Das Mittel aus 11 Silberbestimmungen ergiebt für den Silbergehalt des *abiëtins. Silbers* 24.42 Proc. Der für die Formel $C_{44}H_{64}O_5$ berechnete Silbergehalt ist 24·37 Proc., der für die Formel $C_{20}H_{30}O_2$ berechnete ist 26·40 Proc. Auch die Baryumbestimmungen passen mehr zur Formel $C_{44}H_{64}O_5$ als zur Strecker'schen, wenn auch weniger gut als die Silberbestimmungen. Das *Zinksalz* zeigt das eigenthümliche Verhalten, dafs es durch Alkohol zerlegt wird, indem derselbe dem in Aether gelösten Salze bei wiederholtem Ausfüllen immer mehr Säure entzieht.

Aromatische Säuren. Benzoësäure im Gaswasser. H. Reinsch (1) beobachtete das Vorkommen von Benzoësäure im Gaswasser. Trocknet man die bei der Behandlung des Gaswassers mit Gyps bei 50° entstehende Lösung von schwefels. Ammon ein und erhitzt den Rückstand in einer Porzellanschale mit aufgelegter Glimmerplatte, so bedeckt sich die letztere mit einer feinen Schicht glänzender Nadeln von Benzoësäure.

Benzoësäure gegen schmelzendes Kali. L. Barth (2) hat die Einwirkung des schmelzenden Kalis auf Benzoësäure untersucht und dabei neben *Paraoxybenzoësäure* geringe Mengen einer krystallinischen Säure $C_{14}H_{12}O_7$, einen gelben amorphen Körper $C_{14}H_{10}O_3$ und ein braunes in Wasser unlösliches Harz erhalten. Ungefähr der vierte Theil der angewandten Benzoësäure fand sich in der Schmelze unverändert wieder. Am bemerken-

(1) N. Jahrb. Pharm. 27, 85. — (2) Ann. Chem. Pharm. 161, 188; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 60, 117.

werthesten ist die Bildung von Paraoxybenzoësäure, die hierbei nicht durch Substitution, sondern durch directe Oxydation gebildet wird.

Metajod- und Metabrombenzoësäure gegen ameisens. Natrium.

Beim Schmelzen der Kaliumsalze von Metajod- und Metabrombenzoësäure, dargestellt aus Anthranilsäure, mit ameisens. Natrium entsteht nach v. Richter (1) nur Benzoësäure.

Gebromte Chlorsalylsäure und Chlorbenzoësäure.

In der Erwartung zwei isomere Bromchlorbenzoësäuren zu erhalten, hat Pfeifer (2) die Bromirung der Chlorsalyl- und der Chlorbenzoësäure ausgeführt. Chlorsalylsäure wird auch nach längerem Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr mit Brom so gut wie nicht verändert, während die Chlorbenzoësäure sich leicht bromirt. Die heiſse Lösung der Silbersalze beider Säuren liefert leicht die Bromsubstitutionsproducte. Die gebromte Chlorsalylsäure $C_7H_4BrClO_2$ fällt aus der heiſsen wässerigen Lösung beim Erkalten in Krystallflocken aus, die aus feinen glänzenden Nädelchen bestehen; sie schmilzt bei 151°, fängt bei 130° an sich zu verflüchtigen und sublimirt über 160° unzersetzt in feinen büschelförmig vereinigten Nadeln. Beim Kochen mit Wasser schmilzt sie wie die Chlorsalylsäure, ist aber leichter löslich als diese; 1 Th. löst sich bei 21° in 380° Th. Wasser. Das *Kaliumsalz* $C_7H_3KBrClO_2 + H_2O$ ist sehr leicht löslich und hygroskopisch. Das *Calciumsalz* $(C_7H_3BrClO_2)_2Ca + 2H_2O$ ist leichter löslich als chlorsalyls. Calcium und bildet büschelförmig gruppirte mikroskopische Prismen, die ihr Krystallwasser bei 140° verlieren. Das *Baryumsalz* $(C_7H_3BrClO_2)_2Ba + 3H_2O$ eignet sich wegen seiner gröſseren Löslichkeit zur Trennung von chlorsalyls. Baryum. Es krystallisirt in charakteristischen concentrisch-kugeligen, aus farblosen Nädelchen bestehenden Warzen.

Die gebromte Chlorbenzoësäure krystallisirt aus der heiſsgesättigten wässerigen Lösung in feinen weiſsen ver-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 428. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 656.

filzten Nadeln, ist schwerer löslich als die gebromte Chlorsalylsäure, 1 Th. bei 21° in 1080 Th. Wasser. Beim Kochen mit Wasser schmilzt sie *nicht*, fängt bei 120° an sich zu verflüchtigen und sublimirt über 160° in mikroskopischen *nicht glänzenden* Nadeln. Der Schmelzpunkt konnte nicht ganz constant erhalten werden. Das *Baryumsalz* $(\mathrm{C_7H_3BrCl\Theta_2})_2\mathrm{Ba} + 2\,\mathrm{H_2\Theta}$ ist dem oben beschriebenen sehr ähnlich.

Metanitrobenzoësäure.

F. Beilstein und A. Kuhlberg (1) haben durch Oxydation der Metanitrozimmtsäure (2) eine neue isomere Nitrobenzoësäure, von Ihnen Metanitrobenzoësäure genannt, erhalten. Die Metanitrozimmtsäure wird von einem Chromsäuregemisch lebhaft oxydirt. Die resultirende Metanitrobenzoësäure bleibt in dem mit dem doppelten Volum Wasser verdünnten Reactionsgemisch gelöst und wird aus der von der Paranitrobenzoësäure abfiltrirten Lösung durch Schütteln mit Aether gewonnen. Sie krystallisirt aus Wasser in kleinen weifsen Nadeln und ist in Wasser, Alkohol und Aether löslicher als ihre Isomeren. 100 Th. Wasser lösen bei 16·5° 0·61 Th. der Metasäure und nur 0·235 Th. der Orthosäure. Sie schmilzt bei 141° genau bei derselben Temperatur wie die Orthosäure, von der sie sich aber durch gröfsere Löslichkeit ihres Baryum- und Zinksalzes unterscheidet. Das *Baryumsalz* $[\mathrm{\Theta_7H_4(N\Theta_2)\Theta_2}]_2\mathrm{Ba} + 3\,\mathrm{H_2\Theta}$ bildet strahlenförmige Krystallgruppen, welche im Exsiccator das Wasser fast gänzlich verlieren. Die concentrirte wässerige Lösung desselben giebt mit concentrirter Salzsäure einen Niederschlag der freien Säure. Das *Calciumsalz* $[\mathrm{\Theta_7H_4(N\Theta_2)\Theta_2}]_2\mathrm{Ca} + 2\,\mathrm{H_2\Theta}$ bildet kleine feine Krystallnadeln, ist löslicher als das Baryumsalz und verliert das Wasser erst beim Erhitzen. Das *Bleisalz* $[\mathrm{C_7H_4(N\Theta_2)\Theta_2}]_2\mathrm{Pb} + \mathrm{H_2\Theta}$ krystallisirt in weifsen glänzenden, in kaltem Wasser schwer löslichen Säulchen. Das *Zinksalz* hinterbleibt beim

(1) Ann. Chem. Pharm. **163**, 134; Zeitschr. Chem. 1871, 61 Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 29, 329 u. 332 (Corresp.). — (2) V[gl.] diesen Bericht S. 562 und bezüglich der Nomenclatur vgl. Anm. (1).

Verdampfen seiner Lösung als allmälig erstarrender Syrup; es ist äufserst leicht löslich. Der *Aethyläther* $G_7H_4(N\Theta_2)\Theta_2G_2H_5$ schmilzt bei 30°. Das aus dem Chlorid mit Ammoniak bereitete *Amid* krystallisirt in kurzen Nadeln. Die Metanitrobenzoësäure wird durch Zinn und Salzsäure leicht reducirt. Das schwefels. Salz des Reactionsproductes hat die von Hübner und Petermann (1) angegebene Zusammensetzung der *schwefels. Anthranilsäure*. Durch Ueberführung der Amidosäure in die Oxysäure wurde *Salicylsäure* erhalten. Metanitrobenzoësäure.

Auf vorstehende Arbeit Bezug nehmend hat P. Griefs (2), der die Beobachtung machte, dafs bei der Reduction der rohen Nitrobenzoësäure kleine Mengen von Anthranilsäure erhalten werden, versucht, die Metanitrobenzoësäure aus dem Gemisch der rohen Nitrobenzoësäuren abzuscheiden. Das Nitriren der Benzoësäure wurde nach der Gerland'schen Methode durch gelindes Erhitzen eines Gemisches von 1 Th. Benzoësäure, 2 Th. Salpeter und 3 Th. englischer Schwefelsäure ausgeführt. Die Nitrobenzoësäuren erstarren auf der Oberfläche der Reactionsmasse zu einem festen Kuchen, aus welchem kochendes Wasser neben nicht unbeträchtlichen Mengen der Orthosäure die Metanitrobenzoësäure aufnimmt. Die beiden Säuren werden durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Baryumsalze getrennt. Griefs bestätigt im Allgemeinen die Beobachtungen Beilstein's und Kuhlberg's. Er erhielt das *Baryumsalz* der Metanitrobenzoësäure beim freiwilligen Verdunsten der wässerigen Lösung in gut ausgebildeten honiggelben rhombischen Tafeln, deren Zusammensetzung der oben angegebenen Formel entsprach. Den Schmelzpunkt der freien Säure fand Er zu 145°. Charakteristisch für diese Säure und ihre Salze ist ein intensiv süfser Geschmack, während die beiden anderen isomeren Säuren und ihre

(1) Jahresber. f. 1868, 552. — (2) J. pr. Chem. [2] 6, 384.

Salze bitter schmecken. Die Ausbeute an Metanitrobenzoësäure ist gering und beträgt nur 2 Proc. der zur Nitrirung verwandten Benzoësäure.

Salicylsäure aus Brombenzoësäure.

H. Hübner (1) hat die Bildung von Salicylsäure aus der Brombenzoësäure beim Schmelzen mit Kalihydrat zu erklären gesucht. Angaben von Friedburg (2) diesen Gegenstand betreffend, waren von Barth (2) in Zweifel gezogen und die Salicylsäurebildung einer geringen Verunreinigung der Brombenzoësäure zugeschrieben worden. G. Retschy hat nun den Versuch mit ganz reiner Brombenzoësäure, aus Brom und Benzoësäure dargestellt, wiederholt. Nach etwa 12maligem Umkrystallisiren bildete die Säure farblose lange Nadeln vom unveränderlichen Schmelzp. 155 bis 156°. Aus 3 g dieser Säure wurde nach viertelstündigem Schmelzen mit Stangenkali und Destilliren der mit Schwefelsäure angesäuerten Schmelze mit Wasserdämpfen ein Destillat erhalten, welches Eisenchlorid rothblau färbte. Das mit kohlens. Natrium abgestumpfte und nachher mit Salzsäure zersetzte Destillat schied nach 24 Stunden schwach gelbliche Nadeln von Salicylsäure ab, deren Gewichtsmenge 0·0855 g betrug; der Schmelzpunkt lag bei 153 bis 154°. Sublimirt bildeten die Krystalle der Säure lange farblose Nadeln, die bei 155 bis 156° schmolzen und deren Lösung Eisenchlorid prachtvoll rothblau färbte. Dieser Versuch wurde von Kiesow zweimal wiederholt, um den Wärmegrad zu bestimmen, bei dem die Umsetzung vor sich geht. Derselbe kam zu folgenden Resultaten: 2·1 g der reinen Brombenzoësäure 6 Stunden lang von 230 bis 273° erhitzt gaben 0·035 g Salicylsäure; 2·004 g Brombenzoësäure 8 Stunden lang von 193 bis 280° erhitzt gaben 0·05 g Salicylsäure. Im Rückstand von der Destillation liefs sich stets noch etwas Salicylsäure nachweisen.

(1) Ann. Chem. Pharm. **162**, 71; Zeitschr. Chem. 1871, 562. —
(2) Jahresber. f. 1871, 604 Anm. (6).

Salicylsäure aus Brombenzoësäure.

Hieraus geht hervor, dafs die ganz reine Brombenzoësäure beim Schmelzen mit Kali Salicylsäure liefert und zwar nicht unbeträchtliche Mengen. Da nun bei unmittelbarer Vertretung des Broms durch die Hydroxylgruppe aus Brombenzoësäure nur die Oxybenzoësäure entstehen kann, so erklärt Hübner die Bildung der Salicylsäure durch Einwirkung des beim Schmelzen mit Kali gebildeten Phenols auf kohlens. Kalium etwa nach folgenden Gleichungen :



$$C_6H_4Br . COOK + KOH = C_6H_4BrH + CO_3K_2$$



$$C_6H_4BrH + CO_3K_2 + KOH = C_6H_5OH + CO_3K_2 + KBr$$



$$C_6H_5 . OH + CO_3K_2 = C_6H_4OH . COOK + KOH.$$

Durch einen von Kiesow ausgeführten Versuch wurde bewiesen, dafs die Salicylsäure direct aus Phenol und kohlens. Kalium bei derselben Temperatur, bei der sie sich aus Brombenzoësäure bildet, erhalten werden kann. L. Barth (1) unterzieht diese Erklärung Hübner's einer sehr eingehenden Kritik.

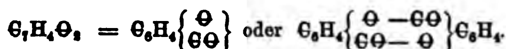
Anhydride der Salicylsäure.

H. Schiff (2) hat Seine früher (3) mitgetheilten Untersuchungen über Anhydride der Salicylsäure ausführlich veröffentlicht. Verbindungen, welche durch Entwässerung der Salicylsäure entstehen, sind von Gerhardt (4) und Kraut (5) beschrieben worden. Schiff liefs Phosphoroxychlorid auf Salicylsäure einwirken. Die letztere löst sich beim Erwärmen unter reichlicher Entwickelung von Salzsäure leicht in Oxychlorid. Nach Beendigung der Einwirkung giefst man von der ausgeschiedenen Metaphosphorsäure ab, destillirt das überschüssige Oxychlorid ab und zersetzt den Rückstand unter guter Abkühlung durch Einwerfen von Eisstücken. Die bald erstarrende Masse wird zur Entfernung der unverändert gebliebenen Salicylsäure mit Wasser gekocht und mehrmals mit siedendem

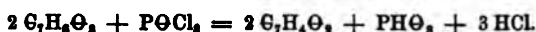
(1) Ann. Chem. Pharm. **164**, 144. — (2) Ann. Chem. Pharm. **163**, 218. — (3) Jahresber. f. 1871, 613. — (4) Jahresber. f. 1852, 456. — (5) Jahresber. f. 1869, 567.

Anhydride der Salicylsäure.

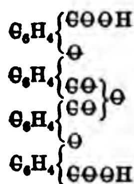
Alkohol behandelt. Aus der alkoholischen Lösung erhält man durch mehrmaliges Umkrystallisiren grofse kugelförmige Aggregate glänzender Blättchen, die beim Eintrocknen stark zusammenschrumpfen. Die Analysen führen zur einfachsten Formel des *Salicylids* :



Die Reaction verläuft nach der Gleichung :



Das Salicylid löst sich nicht in Wasser, giebt weder Eisenreaction noch Bleifällung und ist auch der Einwirkung des Acetylchlorids nicht zugänglich. Zum gröfsten Theil schmilzt die Verbindung bei 195 bis 200°, zersetzt sich aber dabei theilweise, so dafs erst bei 220 bis 225° Alles flüssig wird. Beim Kochen mit Kali wird Salicylsäure regenerirt. — Der in kochendem Weingeist kaum lösliche Theil des anfänglichen Productes bildet eine weifse harte Harzmasse, ist unlöslich in Wasser und selbst beim Kochen sehr wenig löslich in Alkohol, Aether und Benzin. Die Resultate der Analyse stimmen sehr gut mit der Formel $C_{28}H_{18}O_9 = 4\,C_7H_6O_3 - 3\,H_2O$. Schiff benennt die Substanz *Tetrasalicylid.* Es erweicht bei 205°, ist vollkommen flüssig bei 230° und zersetzt sich gegen 250°. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit gelber Farbe; Wasser fällt aus der Lösung die Substanz zum Theil unverändert, theilweise geht sie in Salicylsäure über. Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure wird Sulfosalicylsäure gebildet. Da die Verbindung keine Eisenreaction und kein Acetylderivat liefert, so darf man dieselbe als erstes *Anhydrid der Disalicylsäure* betrachten.



Dem *Salicylanhydrid* Gerhardt's, welches Kraut (1) *Salicylosalicylsäure* nennt, indem er es als ein ätherartiges Anhydrid auffafst, ertheilt Schiff die Formel $\begin{matrix} C_6H_4\{COOH \\ \quad\ \ \}O \\ C_6H_4\{COOH \end{matrix}$, da sonst bei seiner Bildung aus Acetosalicylsäure ein Acetyl als Essigsäure austreten und bei dem Vorhandensein eines Phenolhydroxyls die Eisenreaction eintreten müfste, was nicht der Fall ist. Die Existenz der *Trisalicylosalicylsäure* Kraut's (1) bezweifelt Er, indem bei genauer Berechnung die angeführten (2) Analysen wenig stimmende Resultate geben. Kraut (3) hält dagegen die Existenz der erwähnten Säure aufrecht und berichtigt die Zahlen der oben erwähnten Analyse.

Anhydride der Salicylsäure.

H. Hübner und C. Heinzerling (4) haben die Bromoxybenzoësäuren aus den beiden Bromnitrobenzoësäuren untersucht. Die *α*-Bromoxybenzoësäure, erhalten durch Versetzen der sehr verdünnten mit Salzsäure angesäuerten Lösung der *α*-Bromamidobenzoësäure mit der berechneten Menge von salpetrigs. Kalium, bildet sehr lölische Nadeln, die bei 219 bis 220° schmelzen und durch Eisenchlorid dunkel rothblau gefärbt werden. Die Lösung des Ammonsalzes der Säure giebt mit Bleiacetat einen weifsen Niederschlag, dessen Bleigehalt zur Formel $[C_6H_3Br . OH . COO]_2Pb$ führt. Die *β*-Bromoxybenzoësäure, in derselben Art aus der *β*-Bromamidobenzoësäure erhalten, scheidet sich in langen Nadeln ab, deren Schmelzpunkt bei 164 bis 165° liegt. Ihre wässerige Lösung färbt Eisenchlorid hellblau. Die Alkalisalze der Säure sind sehr löslich. Das *Baryumsalz* $[C_6H_3Br . OH . COO]_2Ba$ bildet farblose Nadeln. Das *Bleisalz* $[C_6H_3Br . OH . COO]_2Pb$, eine weifse wasserfreie Masse, ist in kaltem und heifsem Wasser schwer löslich

Bromoxybenzoësäuren.

(1) Jahresber. f. 1869, 567. — (2) Ann. Chem. Pharm. 150, [illegible]. — (3) Ann. Chem. Pharm. 164, 159. — (4) Zeitschr. Chem. [illegible]871, 709.

Bromoxybenzoësäuren. und fällt beim Vermischen concentrirter Lösungen des Baryumsalzes und Bleiacetates aus. Ein *basisches Bleisalz* $C_6H_3Br\left\{\begin{matrix}COO\\O\end{matrix}\right\}Pb$ scheidet sich in Nadeln aus beim Eindampfen verdünnter Lösungen des erwähnten Salzes. Das *Silbersalz* $C_6H_3Br.OH.COOAg$ ist ein weifser in Wasser unlöslicher Niederschlag. Das *Kupfersalz* $[C_6H_3Br.OH.COO]_2Cu$ krystallisirt aus verdünnten Lösungen in Tafeln aus. Aus dem Ammoniumsalz fällt eine concentrirte Lösung von essigs. Kupfer einen gelbgrünen Niederschlag. — Um die Identität der *β*-Bromoxybenzoësäure mit der von Henry (1) aus Bromphosphor und Salicylsäure dargestellten *Bromsalicylsäure*, wie diefs aus dem gemeinsamen Schmelzpunkt folgt, nachzuweisen, haben Hübner und Heinzerling Brom auf Salicylsäure direct in einer Lösung von Schwefelkohlenstoff einwirken lassen. Sie erhielten so die Säure in langen derben Nadeln vom Schmelzp. 164 bis 165°. Das *Baryumsalz* dieser Bromsalicylsäure bildet glänzende leicht lösliche Nadeln der Formel $[C_6H_3Br.OH.COO]_2Ba + 3H_2O$ entsprechend. Das *Bleisalz* bildet einen weifsen Niederschlag, dessen Mutterlauge beim Eindampfen Krystallnadeln absetzt. Das *Kupfersalz* ist ein grüngelber Niederschlag. — Schliefslich werden noch einige bisher nicht untersuchte Salze der *α-Bromamidobenzoësäure* (2) angegeführt. Das *Silbersalz* $C_6H_3Br.NH_2.COOAg$, aus dem Ammonsalz mit Silbernitrat dargestellt, krystallisirt aus Wasser in farblosen, leicht löslichen Nadeln, das *Bleisalz* bildet einen weifsen in kaltem und warmem Wasser unlöslichen Niederschlag.

Dioxybenzoësäurederivate. L. Barth und C. Senhofer (3) haben den schon früher (4) durch trockene Destillation der Dioxybenzoësäure erhaltenen gelben Körper für identisch befunden mit

(1) Jahresber. f. 1869, 568. — (2) Jahresber. f. 1868, 553. (3) Ann. Chem. Pharm. 164, 109; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 6[illegible] 89. — (4) Jahresber. f. 1871, 615.

dem Einwirkungsproduct der concentrirten Schwefelsäure auf die genannte Säure. 20 g Dioxybenzoësäure wurden mit der vierfachen Quantität englischer Schwefelsäure eine Stunde lang auf 120 bis 140° erhitzt. Aus der dunkelblutrothen, nach dem Erkalten breiartigen Masse scheidet Wasser ein dunkelgrünes Pulver ab. Die ausgewaschene getrocknete Masse wird aus alkoholischer Lösung durch Wasser in gelbgrünen Flocken gefällt. Nach nochmaliger Lösung in Alhohol wird mit Thierkohle gekocht und nunmehr durch Wasser der Körper in rein gelben krystallinischen Flocken abgeschieden. Die Ausbeute an roher Substanz betrug 90 Proc., an gereinigter etwa 50 Proc. der angewandten Säure. Die lufttrockene Substanz verlor beim Trocknen 11·51 bis 11·90 Proc. Wasser. Die getrocknete Substanz hatte die Formel $C_7H_4O_3 = C_7H_6O_4 - H_2O$. Dieser sowohl wie der oben erwähnte gelbe Körper schmelzen noch nicht bei 320°, lösen sich schwierig in Alkohol, noch weniger in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff, fast gar nicht in Wasser, auch nicht in verdünnten Säuren, am leichtesten noch in Eisessig. Die Vermuthung, dafs der Körper ein Anhydrid sei, wurde dadurch widerlegt, dafs selbst bei 300° in zugeschmolzenen Röhren Wasser keine Einwirkung zeigte und ebenso concentrirte Kalilauge die Rückbildung von Dioxybenzoësäure nicht veranlafste. Beim Vermischen des Körpers mit Zinkstaub und Erhitzen in einer Verbrennungsröhre im Kohlensäurestrom zum Rothglühen wurden kleine Mengen eines krystallinischen Sublimats erhalten, welches nach dem Reinigen und Umkrystallisiren alle Eigenschaften des Anthracens zeigt. Der gelbe Körper, welchen die Verf. *Anthrachryson* nennen, bildet sich also, indem zwei Moleküle Dioxybenzoësäure unter Verlust von zwei Molekülen Wasser zu einem Tetraoxyanthrachinon zusammentreten, nach der Gleichung:

Dioxybenzoësäurederivate.



$$2\,(C_7H_6O_4) = C_{14}H_8O_6 + 2\,H_2O.$$

Dioxybenzoësäure-derivate.

Lufttrocken enthält derselbe 2 Mol. Krystallwasser $C_{14}H_8O_6 + 2H_2O$. Der chinonartige Charakter der Substanz geht aus der Art ihrer Bildung, der Schwerlöslichkeit, der intensiven Farbe und dem Geruch beim Erhitzen hervor. Beim Erhitzen mit kohlens. Baryum in wässeriger Lösung liefert das Anthrachryson eine *Baryumverbindung* $C_{14}H_7BaO_6 + 5^1/_2 H_2O$ (Ba = 68·5), die sich in dunkelrothen krystallinischen Flocken ausscheidet und bei 160° das Krystallwasser verliert. In halbzolllangen dunkelrothen Nadeln wird das Salz erhalten, wenn man Anthrachryson mit Barytwasser erhitzt, ohne einen Ueberschufs des letzteren anzuwenden. Ein baryumreicheres Salz erhält man durch Versetzen des Ammoniumsalzes mit Chlorbaryum, dasselbe hat bei 160° getrocknet die Formel $C_{14}H_6BaO_6$. Das *Calciumsalz* wird beim Vermischen der ammoniakalischen Lösung des Anthrachrysons mit Chlorcalcium in mikroskopischen hellrothen Nadeln gefällt. Das *Magnesiumsalz* ist ein amorpher rother Niederschlag, ebenso das *Thonerdesalz*. Das *Kupfersalz* und *Silbersalz* sind braune amorphe in Wasser unlösliche Massen. Durch schmelzendes Kali wird das Anthrachryson in braune humusartige Substanzen verwandelt. Färbeversuche ergaben mit Eisensalzen als Beize eine bräunliche Nüance, mit Alaun eine hübsche rothe Farbe, matter als die Krappfarben. — *Monobromdioxybenzoësäure* wird leicht erhalten, wenn man die nach der Gleichung $C_7H_6O_4 + 2Br = C_7H_5BrO_4 + HBr$ berechnete Menge Brom langsam zu in Wasser gelöster Dioxybenzoësäure zugiebt. Die Farbe des Broms verschwindet augenblicklich. Aus der Lösung wird durch Abdampfen die Bromwasserstoffsäure verjagt und durch Umkrystallisiren die reine Monobromdioxybenzoësäure in zolllangen Nadeln erhalten. Sie schmilzt bei 253°, ihre Lösung fällt Bleizucker nicht und wird durch Eisenchlorid gelbbräunlich gefärbt. Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure färbt sie sich roth, auf Zusatz von Wasser scheiden sich gelbgrüne Flocken von Anthrachryson ab. Die krystallisirte Säure enthält 1 Mol. Krystallwasser, das

Dioxybenzoësäure-derivate.

ie bei 120° verliert. Ein *Silbersalz* wird als gelblicher amorpher Niederschlag erhalten, wenn man zu dem Ammonsalz der Säure Silbernitrat zufügt. Es wird am Lichte schnell dunkler und besitzt lufttrocken die Formel $C_7H_3Ag_2BrO_4$. Das *Baryumsalz,* durch Sättigen der freien Säure mit kohlens. Baryum erhalten, ist leicht löslich in Wasser und krystallisirt in langen Nadeln. Das *Kupfersalz,* erhalten durch Sättigung einer sehr verdünnten Lösung der Säure mit Kupferoxyd in der Siedehitze, stellt ein hellgrünes Salz in körnigen Drusen dar, das in kaltem Wasser fast unlöslich ist. Das Salz krystallisirt mit 4 Mol. Krystallwasser, die bei 120° entweichen, wobei es seine Farbe von Grün in Braun ändert. Die Formel des Salzes ist $C_7H_4CuBrO_4 + 4H_2O$ (Cu = 31·7). Das *Kaliumsalz* stellt gut ausgebildete nadelförmige Krystalle dar, die in Wasser sehr leicht löslich sind. — Aus der Monobromdioxybenzoësäure wurde durch Erhitzen mit überschüssigem Kali auf etwa 200° eine Säure erhalten, welche in allen ihren Eigenschaften sich identisch mit der *Gallussäure* zeigte. Die gereinigten Krystalle enthielten, wie diese Säure, Mol. Krystallwasser und besafsen die Formel $C_7H_6O_5 + H_2O$. Ein grofser Theil der angewandten Monobromdioxybenzoësäure wird jedoch bei der Reaction in Dioxybenzoësäure zurückverwandelt. Bezüglich theoretischer Betrachtungen über den chemischen Ort der Anlagerung der Carboxylgruppe und der beiden Hydroxylgruppen in der Dioxybenzoësäure verweisen wir auf die Originalabhandlung.

Versuche, aus der Tribromdioxybenzoësäure (1) zu einem ydroxylreicheren Derivate durch Schmelzen mit Kali zu elangen, gaben ein negatives Resultat, indem sich Dioxybenzoësäure zurückbildete. Um durch trockene Destillation n Diäthoxylbenzol, und daraus ein zweiatomiges Phenol, elches Aufklärung über die Constitution der Dioxybenzoë-

(1) Jahresber. f. 1871, 616.

Dioxybenzoësäurederivate.

säure geben könnte, zu erhalten, haben Barth und Senhofer die *Diäthyldioxybenzoësäure* dargestellt. Der Aethyläther der Dioxybenzoësäure wird mit den berechneten Mengen Aetzkali und Aethyljodid in zugeschmolzenen Röhren auf 130° erhitzt. Man verdünnt das Reactionsproduct mit Wasser und erhält durch Ausschütteln mit Aether das *diäthyldioxybenzoës. Aethyl* als Oel, das mit Kali gekocht, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Aether geschüttelt, eine ölige, bald krystallinisch erstarrende Flüssigkeit liefert. Beim Umkrystallisiren aus Wasser erhält man nadelförmige Prismen, welche die Säure darstellen. Sie sind wasserfrei von der Formel $C_{11}H_{14}O_4$. Durch Kochen mit kohlens. Baryum entsteht ein *Baryumsalz*, das bei 120° getrocknet die Zusammensetzung $C_{11}H_{13}BaO_4$(Ba = 68·5) zeigt. Beim Destilliren der Aethersäure mit Kalk wurde ein Oel erhalten, das zwischen 205 und 260° überging und einen höheren Kohlenstoffgehalt besaſs, als das Diäthoxylbenzol erfordert. Weder durch Erhitzen mit Kali noch durch Behandlung mit Jodwasserstoff lieſs sich daraus ein Dihydroxylbenzol abscheiden. Beim Behandeln mit Jodwasserstoff erhielt man eine harzige Masse, deren Lösung in Alkalien in gröſster Verdünnung bemerkbaren Dichroïsmus zeigte. Der zum Vergleiche dargestellte *Diäthyläther des Resorcins* besaſs den Siedep. 251° und lieſs sich ebenfalls nicht durch Erhitzen mit Kali oder Jodwasserstoff in Resorcin zurückverwandeln, wohl aber bildete sich in letzterem Falle der schon erwähnte harzige Körper, der in alkalischer Lösung Dichroïsmus zeigte. Hieraus schlieſsen Barth und Senhofer mit Wahrscheinlichkeit auf die Identität des Diäthoxylbenzols aus der Dioxybenzoësäure und des Diäthyläthers des Resorcins. Die beiden Hydroxyle würden demnach in der Dioxybenzoësäure die Parastellung einnehmen und dieser entspricht nur eine einzige Säure von der Formel $C_7H_6O_4$. Versuche, die Constitution der Säure auf anderem Wege mit Hülfe der Monosulfooxybenzoësäure festzustellen, sowie eine Tricarbonsäure aus der Disulfo-

benzoësäure mit ameisens. Natrium darzustellen, gaben kein Resultat.

Dioxybenzoësäure. Aus der S. 609 beschriebenen Disulfobenzoësäure hat C. W. Blomstrand (1) durch Schmelzen mit Kali in glatter Reaction eine Dioxybenzoësäure erhalten. Die Säure giebt mit Eisenchlorid eine schwärzlich rosenrothe Färbung. Durch diese Reaction unterscheidet dieselbe sich von den bis jetzt bekannten Dioxybenzoësäuren. In ihren Eigenschaften steht sie am nächsten der von Ascher (2) aus Nitrotoluol erhaltenen Säure.

Jodirungsproducte der isomeren Säuren $C_7H_6O_3$. H. Hlasiwetz und P. Weselsky (3) machen die vorläufige Mittheilung, dafs es Ihnen gelungen ist, nach der früher von Ihnen (4) beschriebenen Methode Wasserstoff in den drei isomeren Säuren der Formel $C_7H_6O_3$, der *Oxybenzoësäure*, *Paraoxybenzoësäure* und der *Salicylsäure* durch *Jod* zu ersetzen. Bezüglich der Fähigkeit den disponibelen Wasserstoff ganz oder theilweise durch Jod vertreten zu lassen, zeigten die drei isomeren Säuren charakteristische Verschiedenheit.

Gallussäure und deren Aether. Im Anschlufs an Seine (5) Untersuchungen über die Constitution der Gerbsäure veröffentlicht H. Schiff (6) eine ausführlichere Arbeit über Gallussäure und deren Aether. Die gewöhnlich angenommene Constitution dieser Säure $C_6H_2\left\{\begin{matrix}COOH\\(OH)_3\end{matrix}\right.$ kann in ihrer Richtigkeit bewiesen werden durch ihre Acetyl- oder Benzoylderivate. Bei Einwirkung von überschüssigem Acetylchlorid oder Acetanhydrid auf Gallussäure entsteht leicht das Acetylderivat. Man kocht das Gemisch 6 bis 8 Stunden am Rückflufskühler und destillirt den Ueberschufs von Acetylchlorid oder Acetanhydrid ab. Der Rückstand scheidet beim Zersetzen

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 1089. — (2) Jahresber. f. 1871, 517. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 380. — (4) Jahresber. f. 1869, 529. — (5) Jahresber. f. 1871, 627. — (6) Ann. Chem. Pharm. 163, 209.

Gallussäure und deren Aether.

durch Wasser eine bald krystallinisch werdende Masse ab, die aus Weingeist in farblosen Krystallen zu erhalten ist. Das Product zeigt keine Eisenreaction, fällt dagegen weingeistige Lösung von Bleiacetat. Kalilauge bewirkt bereits in der Kälte Zersetzung und eine rothe Färbung, welche Gallussäure mit Aetzalkalien erzeugt. Die Menge des Acetyls wurde direct bestimmt durch Zersetzen der Verbindung mit Magnesia. Der Körper ist *Triacetylgallussäure* $C_6H_2\begin{cases}COOH\\(OC_2H_3O)_3\end{cases}$. Das Benzoylderivat wird leicht erhalten durch Kochen von Gallussäure mit Benzoylchlorid am Rückflufskühler, so lange noch Salzsäure sich entwickelt. Aus der dunkel gefärbten Flüssigkeit scheidet sich beim Versetzen mit dem 50fachen Volumen Aether eine nicht krystallinische Masse ab, welche nach dem Waschen mit Alkohol und Aether ein grauweifses Pulver darstellt. Aus der ätherischen Lösung wurde nach dem Abdestilliren des Aethers und des überschüssigen Benzoylchlorids ein dickflüssiger brauner Rückstand erhalten, der mit heifsem Weingeist zersetzt, nach Entfernung des gebildeten Benzoëäthers und Farbstoffes, ein amorphes graugelbes Pulver liefert. Die beiden erhaltenen Producte zeigten bei der Analyse gleiche Zusammensetzung und gaben Zahlen in guter Uebereinstimmung mit der Formel der *Tribenzoylgallussäure* $C_6H_2\begin{cases}COOH\\(OC_7H_5O)_3\end{cases}$. Dieselbe stellt ein weifses Harz dar, ist ohne Geruch und Geschmack, unlöslich in Wasser und wenig löslich in siedendem Weingeist. Bei 85° beginnt sie zu erweichen. Die Angaben von Nachbaur (1) über die Benzoyl- und Acetylderivate der Gallussäure bestätigen sich nicht, ebensowenig die von Demselben geäufserte Ansicht, dafs das Benzoëharz eine der Benzoylgallussäure ähnliche Constitution besitze. In dem *Gallusäther*

(1) Jahresber. f. 1857, 312.

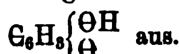
Gallussäure und deren Aether.

$C_6H_2\left\{\begin{matrix}COOC_2H_5\\(OH)_3\end{matrix}\right.$ sind die drei Phenolwasserstoffatome mit Leichtigkeit durch *Blei* zu ersetzen. Beim Eingiefsen der wässerigen Lösung des Aethers in überschüssige Lösung von Bleiacetat fällt ein schweres weifses Pulver nieder, welches beim Trocknen sich gelblich färbt und dessen Bleigehalt der Formel $\left.\begin{matrix}C_7H_2(C_2H_5)O_5\\C_7H_2(C_2H_5)O_5\end{matrix}\right\}Pb_3$ entspricht. Läfst man das trimetallische *Bleisalz* einige Tage mit Weingeist und Aethyljodid kochen, so bildet sich viel Jodblei und das Filtrat hinterläfst beim Verdunsten auf dem Wasserbade einen bitter schmeckenden goldgelben, im Wasser kaum löslichen Syrup. Dieses Aethylderivat konnte nicht in einem für die Analyse geeigneten Zustand erhalten werden. Durch Kochen des Gallusäthers mit Acetanhydrid wird *Triacetylgallussäureäther* gebildet. Derselbe scheidet sich bei Zugabe von Wasser zu der Reactionsmasse als dickes gelbes Oel ab, in welchem nach langem Stehen sich Krystalle absetzen. Die Acetylbestimmung mittelst Magnesia und die Verbrennung gaben mit der Formel $C_6H_2\left\{\begin{matrix}COOC_2H_5\\(OC_2H_3O)_3\end{matrix}\right.$ stimmende Resultate. Der Körper ist ohne Geruch und Geschmack, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist, giebt weder Eisenreaction noch Bleifällung. Kochen mit Wasser bewirkt allmälige Zersetzung. Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure bildet sich Rufigallussäure und auf Wasserzusatz Essigäther. Diese Versuche heben alle Einwürfe gegen die allgemein angenommene Formel der Gallussäure auf. — Den Beobachtungen von Grimaux (1) und Zwenger und Ernst (2) über den Gallusäther fügt Schiff noch hinzu, dafs es Ihm gelungen ist, die leichte Zersetzbarkeit des *Gallusäthers* beim Eindampfen der noch Salzsäure enthaltenden weingeistigen Lösung dadurch zu

(1) Jahresber. f. 1864, 404. — (2) Jahresber. f. 1871, 625.

Gallussäure und deren Aether.

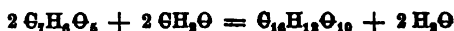
umgehen, dafs Er die in der Wärme mit Salzsäure gesättigte Lösung bis zur anfangenden Dickflüssigkeit bei etwa 70° abdampft und dann einen Ueberschufs von reinem Baryumcarbonat einrührt. Aus der eingetrockneten pulverigen Masse wird der Gallusäther durch absoluten Aether ausgezogen und beim Verdunsten in reinem fast ungefärbten Zustand erhalten. Bei der trockenen Destillation des Gallusäthers bei 200 bis 250° destillirt zunächst Weingeist. Das sich bildende krystallinische Sublimat besteht zum gröfsten Theile aus gewöhnlicher Pyrogallussäure neben geringen Mengen von Rufigallussäure. Aus dem kohligen Rückstand zieht Kali noch *Gallhuminsäure*



$\Theta_6H_3\left\{\begin{matrix}\Theta H\\ \Theta\end{matrix}\right.$ aus.

Gallussäure gegen Formaldehyd.

Nach einer Mittheilung von A. Baeyer (1) verhält sich Gallussäure gegen Formaldehyd ähnlich wie Pyrogallol (2). Trägt man 1 Th. Gallussäure in 2 Th. wässeriges essigs. Methylen (3) ein und versetzt mit 12 Th. rauchender Salzsäure, so erhält man einen dicken weifsen Brei. Giefst man denselben in ein kochendes 50 Th. betragendes Gemisch von 1 Vol. concentrirter Schwefelsäure und 4 Vol. Wasser ein, so löst sich zuerst Alles auf, bald aber scheidet sich die Verbindung $\Theta_{16}H_{12}\Theta_{10}$ in kleinen Nadeln aus, welche nach der Gleichung:



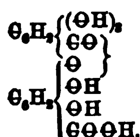
$$2\,\Theta_7H_6\Theta_5 + 2\,\Theta H_2\Theta = \Theta_{16}H_{12}\Theta_{10} + 2\,H_2\Theta$$

entsteht. Eine in ziemlich langen Nadeln krystallisirende Verbindung von der Formel $\Theta_{16}H_{14}\Theta_{11}$ erhält man durch Eintragen von 5 Th. Gallussäure und 6 Th. wässerigem essigs. Methylen in ein kochendes Gemenge von 35 Th. rauchender Salzsäure mit 70 Th. Wasser. Man kocht, bis die Menge der sich bildenden Nadeln sich nicht mehr vermehrt. Erwärmt man diese Nadeln mit Alkohol, so ver-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 1096. — (2) Dieser Bericht S. 390. — (3) Dieser Bericht S. 389.

wandeln sie sich in eine farblose amorphe Masse, während gefärbte Verunreinigungen sich lösen. Trägt man nun diese Substanz in kochendes Wasser ein, so verwandelt sie sich sofort in schöne farblose Nadeln.

H. Schiff (1) hat Seine früheren Untersuchungen (2) über die Constitution der Gerbsäure fortgesetzt. Aus natürlichem Tannin erhielt Er zuckerfreie *Digallussäure* durch Umwandlung in Acetylderivate und Trennung der löslichen Zuckerderivate von der schwerlöslichen Acetylgerbsäure. Die Acetylgerbsäure wurde durch Magnesia zersetzt und so etwa $^9/_{10}$ der angewandten Menge des Tannins als Digallussäure erhalten. Diese Acetylgerbsäure, sowie diejenige aus mit Arsensäure umgewandelter Gallussäure, enthält *fünf* Acetyle, während die mit $P\Theta Cl_3$ dargestellte Digallussäure nur *vier* Acetyle aufnahm. Das gelbe Product der Einwirkung von überschüssigem $P\Theta Cl_3$ ist Digallussäure $Ꞓ_{14}H_{10}\Theta_9$ mit $P\Theta Cl$ (Rest von $P\Theta Cl_3$) an Stelle von H_2. Die Verbindung $Ꞓ_{14}H_8\Theta_9P\Theta Cl$ liefert durch Behandlung mit Acetanhydrid das Triacetylderivat eines Anhydrids der Digallussäure, nach vorsichtiger Behandlung mit wenig Wasser ein Gemenge dieses Triacetylderivats mit dem Pentacetylderivat der Digallussäure. Das Mischproduct giebt keine Eisenreaction und führte durch seinen von 32 bis 37 Proc. schwankenden Acetylgehalt zur Annahme einer Tetraacetylgerbsäure. Nach den jetzt vorliegenden Resultaten ist die Gerbsäure als ätherisches Anhydrid der Gallussäure aufzufassen Gerbsäure.



(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 291 u. 438 (Corresp.); Bull. soc. chim. [2] **18**, 23. — (2) Jahresber. f. 1871, 627.

Galläpfelgerbsäure.

J. Löwe (1) hat die Natur der reinen Galläpfelgerbsäure eingehend untersucht. Die Reindarstellung der Säure aus dem käuflichen Tannin geschah nach drei Methoden 1) mittelst Dialyse, 2) mittelst Aethers, 3) in der von Löwe selbst angegebenen Weise mittelst Kochsalzes und Essigäthers. Von dem bei jeder Darstellung erzielten Reinproduct wurden zahlreiche Analysen ausgeführt. Bezüglich der Einzelheiten wird auf die Abhandlung verwiesen. Der procentischen Zusammensetzung im Mittel schliefst sich am befriedigendsten die empirische Formel $C_{14}H_{12}O_9$ an. Bei Annahme dieser Formel aber müfste die Bildung von Gallussäure aus Gerbsäure als ein Oxydationsprocefs angesehen werden. Gallussäure $C_7H_6O_5$. Es wurde nun durch Versuche festgestellt, dafs die Umwandlung von Gerbsäure in Gallussäure sich in zugeschmolzenen, durch Sieden luftleer gemachten Röhren, beim längeren Erhitzen auf 108 bis 110° sogar in wässeriger Lösung ohne Zusatz von Mineralsäuren vollzieht, bei letzterem allerdings schneller und vollständiger. Um die Strecker'sche Ansicht von der Glucosidnatur der Gerbsäure zu widerlegen, wurden 120 g reine Gerbsäure in 1200 cbcm Wasser mit einem Gehalt von 2 Proc. Schwefelsäure unter Ersatz des verdampfenden Wassers 8 Tage lang bis nahe zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde von geringen Mengen ausgeschiedener bräunlicher Ellagsäure abfiltrirt, das Filtrat mit kohlens. Blei digerirt und mit Bleizucker in Siedehitze gefällt. Das gelblich gefärbte Filtrat wurde unter Zusatz von kohlens. Blei zur Trockne verdampft, der Rückstand zerrieben und mit gröfseren Mengen Alkohols von 90 Proc. wiederholt ausgekocht. Die filtrirte weingeistige Lösung, durch H_2S vom Blei befreit, hinterliefs einen braungelben amorphen Rückstand, der nicht über 1·5 g betrug. Glycerin-Kupferoxyd-Natron wird in dessen wässeriger Lösung schon in

(1) Zeitschr. f. anal. Chem. 1872, 365.

der Kälte, schnell in gelinder Wärme reducirt. Die Elementaranalyse ergab in der bei 100° getrockneten Substanz $C = 40{\cdot}00$, $H = 4{\cdot}78$. Löwe hält den Körper nicht für Traubenzucker, sondern für ein secundäres Derivat der Galläpfelgerbsäure. So ist denn das Verhältnifs der Gerbsäure zur Gallussäure ungezwungen nur durch die schon früher von Mulder, Rochleder und Anderen vertretene Ansicht zu erklären, dafs dieselbe eine Digallussäure oder das Anhydrid der Gallussäure sei. Die ältere Formel von Mulder $C_{14}H_{10}O_9$ wird nun auch einigermafsen wahrscheinlich gemacht durch Analysen, welche mit bei 140 bis 145° getrockneter Galläpfelgerbsäure angestellt wurden. Die bei 120° getrocknete Gerbsäure verliert noch beim Erhitzen auf 140 bis 145° 0·8 Proc. an Gewicht ohne dafs Zersetzung eintritt. In den verschiedenen Gerbematerialien, z. B. Eichenrinde und Catechu, konnte Galläpfelgerbsäure nicht nachgewiesen werden. Selbst der Gerbstoff des Sumachs zeigt Verschiedenheit und Analysen führten zur Formel $C_{16}H_{14}O_{10}$. Galläpfelgerbsäure.

Wie Pirogoff (1) gefunden hat, verhält sich die α-Toluylsäure bei der Nitrirung analog der Zimmtsäure (2). Es bildet sich dabei nämlich *Para-* und *Metanitrophenylessigsäure*, welche letztere bei der Oxydation Metanitrobenzoësäure liefert, wie durch die gröfsere Löslichkeit des Baryumsalzes und durch die Reduction mit Zinn und Salzsäure, wobei Anthranil- und aus dieser Salicylsäure entstand, nachgewiesen wurde. Radziszewski (3) glaubte früher als Oxydationsproduct der Nitrophenylessigsäure Orthonitrobenzoësäure erhalten zu haben. α-Toluylsäure.

W. Ramsay und R. Fittig (4) haben einen weiteren Beweis für die Richtigkeit der Ansicht von V. Meyer (5), dafs die Salicylsäure in die Reihe der Phtalsäure d. h. der Orthotoluylsäure.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 382 (Corresp.). — (2) Vgl. diesen Bericht 562. — (3) Jahresber. f. 1870, 698. — (4) Zeitschr. Chem. 1871, 584. — (5) Jahresber. f. 1870, 515.

Orthotoluylsäure.

Orthoverbindungen gehöre, beigebracht, indem Sie aus der von Anna Wolkow (1) Toluolmetasulfosäure genannten Säure, welche der Salicylsäurereihe angehört, durch Austausch der Gruppe SO_3H gegen CN und Umwandlung des Nitrils in die Säure Orthotoluylsäure erhalten haben. Durch fractionirte Krystallisation war es nicht möglich das leichter lösliche sogenannte toluolmetasulfos. Kalium frei von dem parasulfos. zu erhalten. Es wurde deshalb aus der Flüssigkeit nur die gröfste Menge des letzteren Salzes auskrystallisiren gelassen, dann die Mutterlauge eingedampft, der Rückstand mit Cyankalium aus eisernen Retorten destillirt, das Destillat auf gewöhnliche Weise mit alkoholischem Kali behandelt und die Säure abgeschieden. Durch die verschiedene Löslichkeit der Calciumsalze der beiden isomeren Säuren in wässerigem Alkohol konnte aus der ersten Krystallisation nahezu reines orthotoluyls. Calcium erhalten werden, welches wie das früher beschriebene 2 Mol. Krystallwasser enthielt. Die aus dem Salze abgeschiedene Säure glich in jeder Hinsicht der Orthotoluylsäure, krystallisirte aus Wasser in langen glänzenden Nadeln und schmolz bei 102°. Durch Salpetersäure wurde eine bei 145° schmelzende Nitrosäure erhalten. Die sogenannte Toluolmetasulfosäure gehört also der Ortho- oder Salicylsäurereihe an.

Metatoluylsäure.

Die Verschiedenheit der Angaben (2) über den Schmelzpunkt der Metatoluylsäure veranlafsten R. Fittig (3) diese Säure in möglichster Reinheit darzustellen. Wie Böttinger gefunden hat, bildet sich die Metatoluylsäure, wenn man 1 Mol. des Calciumsalzes der Uvitinsäure mit 1 Mol. Kalkhydrat innig gemengt im Bleibade mehrere Stunden erhitzt. Aus der Masse wurde die Toluylsäure durch Lösen in Säure und Destillation mit Wasserdämpfen rein abgeschieden. Die so erhaltene Säure war in Wasser leichter löslich als

(1) Jahresber. f. 1870, 741. — (2) Jahresber. f. 1869, 573; f. 1870, 698 u. 682. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 954.

die beiden anderen Modificationen und krystallisirte daraus in nadelförmigen Krystallen, die bei 105° schmolzen. W. Ramsay fand die Ursache der abweichenden Angaben von Ahrens (1). Die nach dessen Methode dargestellte Metatoluylsäure besafs den angegebenen Schmelzpunkt von 92°. Doch wurden beim Umkrystallisiren aus Alkohol zwei ganz verschiedenartige Krystallisationen erhalten, Drusen von matten Nadeln und durchsichtige Krystalle, die ersten waren reine Paratoluylsäure, die letzteren schmolzen genau bei 105°, wie die aus Uvitinsäure erhaltene Metatoluylsäure. Das anscheinend reine Calciumsalz war also doch ein Gemenge der Salze der isomeren Säuren. Metatoluylsäure.

Durch Oxydation des Bromcymols (2) mit verdünnter Salpetersäure oder einer Mischung von Kaliumdichromat mit verdünnter Schwefelsäure hat Fr. Landolph (3) eine Bromtoluylsäure $G_6H_3Br\left\{\begin{matrix}GH_3\\G\Theta_2H\end{matrix}\right.$ erhalten. Dieselbe ist schwer in kaltem, leichter in heifsem Wasser löslich, aus welchem sie in feinen Nadeln oder Blättchen krystallisirt. In heifsem Weingeist, sowie in Aether und Chloroform ist sie ebenfalls leicht löslich. Mit Wasserdämfen ist sie etwas flüchtig, schmilzt bei 203 bis 204° und sublimirt in glänzenden breiten Nadeln. Beim Behandeln mit Natriumamalgam wird ihr mit Leichtigkeit alles Brom entzogen und man erhält die gewöhnliche bei 176° schmelzende Toluylsäure. Ein Oxydationsgemisch von Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure veranlafst auch bei längerem Kochen nur theilweise Zersetzung der Säure, ohne dafs sich eine zweibasische Säure bildet. Das *Calciumsalz* $Ga(G_8H_6Br\Theta_2)_2 + 3^1/_2 H_2\Theta$ krystallisirt aus heifsem Wasser in baumartig verzweigten Nadeln, welche schwer löslich in kaltem Wasser sind. Das *Baryumsalz* $Ba(G_8H_6Br\Theta_2)_2 + 4 H_2\Theta$, dem vorigen sehr ähnlich, ist schwerer löslich. Trägt man Brom- Bromtoluylsäure.

(1) Jahresber. f. 1869, 578. — (2) Vgl. diesen Bericht S. 370. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 268.

Bromtoluylsäure. toluylsäure in concentrirte erwärmte Salpetersäure ein, so löst sie sich langsam auf und beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich die *Bromnitrotoluylsäure* $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)\text{Br}\begin{cases}\text{CH}_3\\\text{CO}_2\text{H}\end{cases}$ ab, welche aus heifsem Wasser in nadelförmigen Krystallen anschiefst. Sie ist in Alkohol, Aether, Benzol löslich und verflüchtigt sich nicht mit Wasserdämpfen. Während des Schmelzens ungefähr bei 170 bis 180° zersetzt sich die Säure unter Braunfärbung. Das *Baryumsalz*, aus heifsem verdünnten Weingeist in sternförmig gruppirten Nadeln krystallisirend, entspricht der Formel $\text{Ba}(\text{C}_8\text{H}_5\text{NO}_2\text{BrO}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$. Die beschriebene Bromtoluylsäure stimmt in ihren Eigenschaften und denen ihrer Salze mit der von Ahrens (1) aus Steinkohlenxylol dargestellten Säure überein. Doch kann eine Identität kaum stattfinden, da Ahrens (2) aus Seiner Bromtoluylsäure durch Reduction Isotoluylsäure erhielt, während die aus Bromcymol dargestellte Säure bei gleicher Behandlung gewöhnliche Toluylsäure lieferte.

Oxymethylphenyl-Ameisensäure. W. Dittmar und A. Kekulé (3) haben eine *aromatische Glycolsäure* dargestellt. Als Ausgangspunkt für die Darstellung wählten Sie die Toluylsäure. Die verwendete Toluylsäure wurde aus dem nach der Methode von Pott (4) aus Campher dargestellten Cymol erhalten. Das mehrfach rectificirte Cymol wurde in Quantitäten von je 60 g mit verdünnter Salpetersäure (1 Vol. Salpetersäure von 1·38 auf 4 Vol. Wasser) mehrere Tage lang am Rückflufskühler gekocht. Die durch Lösen in Natronlauge, nachheriges Ausfällen und Behandeln mit Zinn und Salzsäure gereinigte Säure enthielt noch beträchtliche Mengen von Terephtalsäure. Am zweckmäfsigsten wurde zur Reinigung das Säuregemisch mit Aether behandelt, welcher die Terephtalsäure fast ungelöst zurückläfst. Man destillirt

(1) Jahresber. f. 1867, 696. — (2) Jahresber. f. 1869, 573. — (3) Ann. Chem. Pharm. 162, 337. — (4) Jahresber. f. 1869, 422.

alsdann die Toluylsäure mit Wasserdämpfen über und erhält so ein reines Präparat dessen Schmelzpunkt bei 177 bis 179° liegt. Zur Umwandlung der Toluylsäure in Oxymethylphenylameisensäure wurde die Bromverbindung in der Weise dargestellt, dafs die Toluylsäure in einem langhalsigen Kolben auf 160 bis 170° erhitzt wird und mittelst eines Aspirators mehr als die theoretische Menge von Brom in Dampfform langsam durch den Apparat gesaugt wurde. Die bromhaltige Säure scheint schwierig rein erhalten werden zu können und wurde daher zur Darstellung der Oxysäure mit Barytwasser gekocht. Nach dem Uebersättigen mit Salzsäure wurde der Flüssigkeit mit Aether die Säure entzogen und letztere durch Umkrystallisiren gereinigt. Die Oxymethylphenylameisensäure $C_6H_4\begin{cases}CH_2OH\\COOH\end{cases}$ bildet kleine Blättchen oder platte Nadeln und sublimirt in federartig gruppirten Nadeln. Ihr Schmelzpunkt liegt wenig höher als der der Toluylsäure. Ein *Silbersalz*, durch Fällung erhalten, entsprach der Formel $C_8H_7AgO_3$.

Oxymethylphenyl-Ameisensäure.

E. Ador (1) hat Seine vorläufig (2) angekündigten Untersuchungen über das Diphtalyl ausführlich veröffentlicht. Silberstaub wirkt auf Phtalylchlorid $C_6H_4\begin{cases}COCl\\COCl\end{cases}$ unter starker Erwärmung ein. Um die Reaction zu beenden wird im Oelbade noch einige Zeit auf 150° erhitzt. Aus dem Reactionsproduct wurde durch Auskochen mit Wasser alles Phtalsäureanhydrid in Form von Phtalsäure extrahirt. Der mit Alkohol erschöpfte Rückstand besteht aus überschüssigem Silber, Chlorsilber und Diphtalyl, welches durch Sublimiren in einem schwachen Strom von Kohlensäure als lockeres krystallinisches Sublimat von orangegelber Farbe erhalten wird. Dasselbe ist in allen Lösungsmitteln unlöslich oder schwer löslich. Nur von heifsem Phenol und

Diphtalyl.

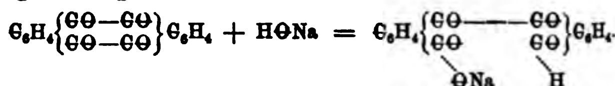
(1) Ann. Chem. Pharm. **164**, 229; Ann. chim. phys. [4] **26**, 417; N. Arch. ph. nat. [2] **44**, 117. — (2) Jahresber. f. 1870, 702.

Diphtalyl. kalter concentrirter Schwefelsäure wird es in gröſserer Menge gelöst. Nach wiederholtem Reinigen durch Lösen in Phenol und Fällen mit Alkohol ist es nur noch schwach gelblich gefärbt. Es schmilzt etwas oberhalb 300° und sublimirt in zarten verfilzten Nädelchen. Die Analyse führte zur Formel $C_8H_4O_2$. Die Untersuchung einer Reihe von Derivaten erheischt jedoch Verdoppelung der Formel. Die Bildung des Körpers fand statt nach der Gleichung:



$$2\,C_6H_4\langle^{COCl}_{COCl} + 2\,Ag_2 = 4\,AgCl + C_6H_4\langle^{CO-CO}_{CO-CO}\rangle C_6H_4.$$

Die Ausbeute an Diphtalyl war eine verhältniſsmäſsig geringe (18·4 Proc. vom angewandten Phtalylchlorid). Das Diphtalyl ist leicht oxydirbar. Es sublimirt an freier Luft nur zum Theil unzersetzt, neben einem rothen harzartigen Körper bildet sich Phtalsäureanhydrid. Durch Kochen mit Alkalien wird das Diphtalyl gelöst und in eine Säure umgewandelt, welche aus alkalischer Lösung durch Salzsäure als voluminöser gelblicher Niederschlag, nur in heiſsem Phenol und in Lösungen kaustischer und kohlensaurer Alkalien leicht löslich, ausgefällt wird. Die Analyse führte zur Formel $C_{16}H_{10}O_5$. Sie schmilzt bei 300° und ist auſserordentlich leicht veränderlich. Die Lösungen ihrer Salze trüben sich unter Abscheidung mikroskopischer Nadeln von Diphtalyl, beim Kochen absorbiren sie Sauerstoff aus der Luft, wobei die Abscheidung von Diphtalyl geringer ist. Die Lösung enthält dann neben Diphtalylsäure eine sauerstoffärmere Säure. Die alkalische Lösung des Natriumsalzes der Säure scheidet beim Kochen mit Silbernitrat metallisches Silber ab, in Lösung befindet sich alsdann Diphtalylsäure. Diese Reactionen geben die Säure als *Diphtalylaldehydsäure* zu erkennen und ihre Bildung aus Diphtalyl erfolgt in folgender Weise:

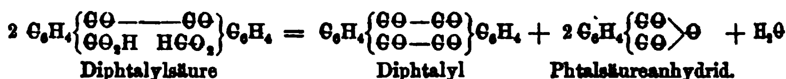


$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}CO-CO\\CO-CO\end{matrix}\right\}C_6H_4 + HONa = C_6H_4\left\{\begin{matrix}CO\text{———}CO\\CO\quad\quad CO\\ \diagdown ONa \quad \diagdown H\end{matrix}\right\}C_6H_4.$$

Bei Oxydation durch den Sauerstoff der Luft oder des

Silberoxyds verwandelt sich die Aldehydgruppe $C{=\Theta \atop \diagdown H}$ in Diphtalyl.
die Säuregruppe $C{=\Theta \atop \diagdown \Theta - H}$ unter Bildung von Diphtalylsäure. — *Diphtalylsäure.* Die Bildungsweise dieser Säure ist soeben besprochen worden. Durch Salzsäure wird sie aus ihren Salzlösungen in mikroskopischen Krystallen abgeschieden, welche fast unlöslich sind in Wasser, Alkohol und Aether, wenig löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol, aber leicht von Natronlauge, Sodalösung und Phenol aufgenommen werden. Die Säure schmilzt zwischen 245 und 260°, von der anhängenden oben erwähnten sauerstoffärmeren Säure durch Alkohol befreit erst bei 265°. Beim Kochen der Diphatalylaldehydsäure mit überschüssigem Zinkcarbonat wird ein orangefarbenes krystallinisches *Zinksalz* erhalten, dessen Zinkgehalt zu einem anhydrisch-basischem Salze der Diphtalylsäure von der Formel $C_{16}H_8ZnO_6 + ZnO$ stimmte. Aus diesem Zinksalz, wie aus dem Natriumsalze, wurde die Diphtalylsäure in reinem Zustande von der Zusammensetzung $C_{16}H_{10}O_6$ abgeschieden. Auch durch Oxydation mit Salpetersäure wurde das Diphtalyl in Diphtalylsäure übergeführt. *Diphtalyls. Baryum* durch Kochen der Diphtalylaldehydsäure mit Barytwasser dargestellt krystallisirt in kleinen farblosen Blättchen und besitzt im Exsiccator getrocknet die Formel $C_{16}H_8BaO_6 + 2H_2O$. Das Krystallwasser kann nicht ohne Zersetzung der Substanz ausgetrieben werden. Das *Silbersalz* $C_{16}H_8Ag_2O_6$, durch Vermischen einer Lösung des Ammonsalzes mit Silbernitrat erhalten, krystallisirt aus heißem Wasser in kleinen zu Warzen gruppirten Nadeln. Oberhalb 110° schwärzt es sich. Ein *Zinksalz* von constanter Zusammensetzung konnte nicht erhalten werden. Beim Kochen mit überschüssigen Alkalien wird die Diphtalylsäure schließlich zu Phtalsäure oxydirt unter Aufnahme von Sauerstoff und Wasser. Wird Diphtalylsäure einige Grade über ihren Schmelzpunkt erhitzt, so entweicht Wasser, es sublimirt Phtalsäureanhydrid. Aus der Schmelze zieht

Diphtalyl. siedendes Wasser Phtalsäure von gewöhnlichem Schmelzpunkt aus, der Rückstand erwies sich als Diphtalyl. Die Zersetzung geht daher nach folgender Gleichung vor sich:



$$2\ C_6H_4\begin{Bmatrix}CO——CO\\ CO_2H\ \ HCO_2\end{Bmatrix}C_6H_4 = C_6H_4\begin{Bmatrix}CO-CO\\ CO-CO\end{Bmatrix}C_6H_4 + 2\ C_6H_4\begin{Bmatrix}CO\\ CO\end{Bmatrix}>O + H_2O$$

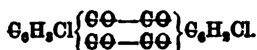
Diphtalylsäure — Diphtalyl — Phtalsäureanhydrid.

Beim Erhitzen der Diphtalylaldehydsäure bildet sich neben Diphtalyl und Phtalsäureanhydrid auch eine sauerstoffärmere Säure $C_{16}H_{10}O_3$. PCl_5 wirkt nur bei längerem Erhitzen in geschlossenen Röhren auf Diphtalyl ein. Bei Zusatz von etwas Phosphoroxychlorid erhält man nach längerem Erhitzen auf 160° eine ölige Flüssigkeit, welche in Wasser gegossen unter Zersetzung der Chlorverbindungen des Phosphors ein flockig krystallinisches Pulver liefert. In siedendem Benzol löst es sich unter Zurücklassung von unverändertem Diphtalyl. Die Lösung setzt beim Erkalten reichliche Mengen tafelförmiger Krystalle ab, welche bei 248° schmelzen, bei 196° erstarren und nun den erniedrigten Schmelzpunkt von 233° zeigen. Der neue Körper ist nach den Ergebnissen der Analyse *Dichlordiphtalyl* und entsteht nach folgender Gleichung:



$$C_{16}H_8O_4 + 2\ PCl_5 = 2\ HCl + 2\ PCl_3 + C_{16}H_6Cl_2O_4.$$

Wahrscheinlich enthält es in jedem Benzolrest ein Wasserstoffatom durch Chlor ersetzt:



$$C_6H_3Cl\begin{Bmatrix}CO-CO\\ CO-CO\end{Bmatrix}C_6H_3Cl.$$

Durch Kochen mit alkoholischer Kalilösung wird es in *Dioxydiphtalyl* $C_6H_3(OH)\begin{Bmatrix}CO-CO\\ CO-CO\end{Bmatrix}C_6H_3(OH)$ übergeführt, welches aus Benzol in kleinen sechsseitigen Blättchen krystallisirt, die bei 250° schmelzen. — Beim Erhitzen wirkt Brom auf Diphtalyl unter Entweichen von Bromwasserstoff ein. Neben unverändertem Diphtalyl bleiben beim Verdunsten des Broms hexagonale Blättchen zurück, welche sich als *Monobromdiphtalyl* mit geringen Mengen von Dibromdiphtalyl verunreinigt zu erkennen geben. Das Mono-

bromdiphtalyl erhält man rein, wenn man Diphtalyl mit 1 Mol. Brom unter Zusatz von Wasser in zugeschmolzenen Röhren auf 100° erhitzt. Durch Umkrystallisiren aus Benzol erhält man in reichlicher Menge das in sechsseitigen Blättchen krystallisirende Monobromdiphtalyl. Beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilösung wird Bromkalium gebildet. Der alkoholische Auszug der Reactionsmasse von der Einwirkung von Silberstaub auf Phtalylchlorid enthält bedeutende Mengen eines harzartigen Productes, aus welchem sich Diphtalylsäure und zwei Säuren von den Formeln $C_{16}H_{12}O_5$ und $C_{16}H_{10}O_4$ abscheiden liefsen. Von den beiden letzterwähnten Säuren scheint die zweite das Anhydrid der ersteren zu sein. Bezüglich der theoretischen Betrachtungen über die Bildung dieser Säuren wird auf die Abhandlung verwiesen. Diphtalyl.

F. Beilstein und A. Kuhlberg (1) haben eine ausführliche Abhandlung über Nitroderivate der Zimmtsäure veröffentlicht. Sie befreiten die aus dem Storax gewonnene rohe Zimmtsäure von beigemengtem Harz durch Behandeln derselben mit einer Lösung von kohlens. Ammon in der Kälte. Aus der ammoniakalischen Lösung wird die Säure durch Salzsäure gefällt und der getrocknete Niederschlag destillirt. Zunächst destillirt Benzoësäure über, bei 280 bis 290° reine Zimmtsäure. Die letzten stark gefärbten zum Theil flüssigen Antheile fängt man gesondert auf. Nitroderivate der Zimmtsäure.

Nitrohydrozimmtsäure. Krystallisirt man das Reactionsproduct der rauchenden Salpetersäure auf Hydrozimmtsäure genügend oft aus Wasser um, so erhält man zwei isomere Säuren. Die in Wasser weniger lösliche Säure, die *Paranitrohydrozimmtsäure,* krystallisirt in kleinen farblosen stark glänzenden flachen Nadeln. Schmelzp. 163 bis 164°. Sie ist leicht löslich in kaltem, noch leichter

(1) Ann. Chem. Pharm. 163, 121; Zeitschr. Chem. 1871, 487; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 29, 330 (Corresp.).

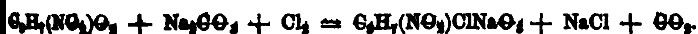
Nitroderivate der Zimmtsäure.

in siedendem Alkohol und besitzt die Formel $C_9H_9(NO_2)O_2$. Das *Baryumsalz* $[C_9H_8(NO_2)O_2]_2Ba + 2 H_2O$ krystallisirt in mikroskopischen Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser. Das *Calciumsalz* $[C_9H_8(NO_2)O_2]_2Ca + 2 H_2O$ bildet mikroskopische schwer lösliche Nadeln. Der *Aether* $C_9H_8(NO_2)O_2C_2H_5$ krystallisirt aus Alkohol in kleinen farblosen flachen Krystallen, die namentlich in kochendem Alkohol leicht löslich sind. Schmelzp. 33 bis 34°. Bei der Oxydation mit chroms. Kalium und Schwefelsäure liefert die Säure *Paranitrobenzoësäure*.

Paranitrozimmtsäure. Bei der Nitrirung der Zimmtsäure durch rauchende Salpetersäure erhält man ebenfalls zwei isomere Nitrosäuren. Die Paranitrozimmtsäure ist wegen ihrer Schwerlöslichkeit in Alkohol leicht rein zu erhalten. Sie krystallisirt in kleinen feinen Nadeln, schmilzt bei 265° und ist in siedendem Schwefelkohlenstoff und Petroleumäther unlöslich. Das *Baryumsalz* $[C_9H_6(NO_2)O_2]_2Ba + 3 H_2O$ krystallisirt aus heifsem Wasser in mikroskopischen gelben Nadeln, verliert über Schwefelsäure $2\frac{1}{2}$ H_2O, die letzte Menge erst bei 150°. Das *Calciumsalz* $[C_9H_6(NO_2)O_2]_2Ca$ bildet glänzende flache Krystallnadeln. Der *Aethyläther* $C_9H_6(NO_2)O_2C_2H_5$ krystallisirt aus Alkohol in feinen dünnen gelblichen Nadeln vom Schmelzp. 138,5°, in Aether fast unlöslich. Durch Schwefelsäure und chroms. Kalium wird die Paranitrozimmtsäure in *Paranitrobenzoësäure* übergeführt. *Metanitrozimmtsäure* (1). Die in Alkohol leichter löslichen Antheile der Nitrozimmtsäure werden durch Alkohol und Salzsäure in die Aethyläther übergeführt. Der Aethyläther der Paranitrozimmtsäure ist bedeutend schwerer löslich als der der Metasäure, welcher sich beim Verdunsten zunächst ölig ausscheidet. Durch Verseifen wird aus letzterem die freie Säure gewonnen. Die-

(1) Bezüglich der Nomenclatur ist zu bemerken, dafs Beilstein und Kuhlberg unter Metaverbindungen Körper der Phtalsäure- und Salicylsäurereihe verstehen.

selbe ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leichter in siedendem Alkohol, schmilzt bei 232° und sublimirt nur theilweise unzersetzt. Das *Baryumsalz* $[C_9H_6(NO_2)O_2]_2Ba + 4 H_2O$ krystallisirt in hellgelben mikroskopischen Nadeln und löst sich ziemlich leicht in kochendem Wasser. Das Krystallwasser entweicht fast ganz im Exsiccator. Das *Calciumsalz* $[C_9H_6(NO_2)O_2]_2Ca + 2 H_2O$ krystallisirt in hellgelben Nadeln; das Krystallwasser entweicht erst bei höherer Temperatur. Das *Bleisalz*, in Wasser und Alkohol sehr schwer löslich, krystallisirt aus letzterem in mikroskopischen Nadeln. Der *Aethyläther* $C_9H_6(NO_2)O_2C_2H_5$ scheidet sich aus seinen Lösungen beim Erkalten als langsam erstarrendes Oel aus, bei freiwilligem Verdunsten in langen dünnen Nadeln. Er ist in Alkohol, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff leicht löslich. Schmelzp. 42°. Der *Methyläther* $C_9H_6(NO_2)O_2CH_3$ krystallisirt aus wässeriger Lösung in kleinen Nadeln; leicht löslich in siedendem Alkohol. *β-Nitrophenylchlormilchsäure* wurde aus β-Nitrozimmtsäure nach dem Verfahren von Glaser durch Behandeln mit unterchloriger Säure dargestellt: Nitroderivate der Zimmtsäure.



$$C_9H_7(NO_2)O_2 + Na_2CO_3 + Cl_2 = C_9H_7(NO_2)ClNaO_3 + NaCl + CO_2.$$

Die durch Salzsäure abgeschiedene umkrystallisirte Säure schmolz bei 166°. Durch Erhitzen mit Eisenfeile und Kali haben Baeyer und Emmerling (1) aus Nitrozimmtsäure *Indol* erhalten. Beilstein und Kuhlberg konnten aus reiner Paranitrozimmtsäure keine Spur von Indol erhalten, wohl aber leicht aus der Metanitrozimmtsäure.

Einer vorläufigen Notiz zufolge hat E. Paterno (2) durch gleichzeitige Einwirkung von Natrium und Kohlensäureanhydrid auf Acetenylbenzol die Phenylpropiolsäure Glaser's (3) nach folgender Umsetzung erhalten: Phenylpropiolsäure.

(1) Jahresber. f. 1869, 626. — (2) Gazz. chim. ital. 1872, 553. — (3) Jahresber. f. 1868, 569.

Phenylpropiolsäure.



$$C_6H_5 . C \equiv CH + Na + CO_2 = C_6H_5 . C \equiv C . COONa + H.$$

In reines Acetenylbenzol, bereitet durch trockene Destillation von phenylpropiols. Baryum, wurde ein Strom trockenen Kohlensäureanhydrids geleitet und von Zeit zu Zeit Stückchen von Natrium eingetragen. Unter beträchtlicher Temperaturerhöhung wurde eine weifse Salzmasse erhalten, deren wässerige Lösung zur Entfernung des unverändert gebliebenen Acetenylbenzols mit Aether geschüttelt wurde. Aus der Lösung wurde durch Salzsäure die Säure gefällt, aus Aether und dann aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Sie stellt lange Nadeln von schönem Seidenglanz dar. Die Identität dieser Säure mit der Phenylpropiolsäure Glaser's ergab sich durch ihren Schmelzpunkt (136 bis 137°), sowie durch den Umstand, dafs sie bei der trockenen Destillation einen Kohlenwasserstoff lieferte, welcher in ammoniakalischer Kupferchlorürlösung einen schön gelben Niederschlag hervorbrachte.

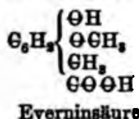
Alorcinsäure. Bei der Darstellung von Orcin aus Aloë durch Einwirkung schmelzenden Kali's erhielt P. Weselsky (1) als Nebenproduct eine von ihm Alorcinsäure genannte Säure $C_9H_{10}O_3$. Sie bildet feine spröde der Gallussäure ähnliche Nadeln, ist schwer in kaltem, leichter in siedendem Wasser, in Alkohol und Aether löslich. Das Product der trockenen Destillation ist das krystallinische Anhydrid. Beim Erhitzen verbreitet sie einen cumarinähnlichen Geruch. In alkalischer Lösung färbt sie sich nach und nach kirschroth. Unterchlorigs. Alkalien bewirken eine purpurrothe, durch Ueberschufs des Reagenses verschwindende Färbung. Bleiessig giebt einen weifsen, an der Luft roth werdenden Niederschlag. Mit schmelzendem Kali zersetzt sie sich in Orcin und Essigsäure nach der Gleichung :



$$C_9H_{10}O_3 + H_2O = C_7H_8O_2 + C_2H_4O_2.$$

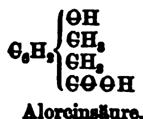
(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 168.

Dadurch wird wahrscheinlich, dafs sie in nächster Beziehung zur Everninsäure steht: Alorcinsäure.



$C_6H_2\begin{cases}OH\\OCH_3\\CH_3\\COOH\end{cases}$

Everninsäure



$C_6H_2\begin{cases}OH\\CH_3\\CH_3\\COOH\end{cases}$

Alorcinsäure.

Die Alorcinsäure ist isomer mit Monoacetorcin.

H. Schiff (1) hat die von Perkin (2), Strecker und Fittig (3) und von Bäseke (4) aufgestellte Constitutionsformel für das Cumarin einer Kritik unterworfen. Gegen die Formel Perkin's spricht der Umstand, dafs beim Behandeln mit Kali und Jod Jodoform sich nicht bildet, gegen die Bäseke's die Unmöglichkeit, eine Acetylgruppe in das Cumarin einzuführen. Für die Formel von Fittig und Strecker $C_6H_4\langle{CH=CH-CO \atop O}$ sprechen dagegen alle Analogieen. Cumarin.

W. H. Perkin (5) hat Seine (6) früheren Mittheilungen über das Cumarin vervollständigt und berichtigt. *Monobromcumarin* wird am leichtesten durch Zusatz von alkoholischem Kali zu Cumarinbromid erhalten. *Dibromcumarin* schmilzt bei 183°, nicht, wie früher angegeben, bei 174°. Das *β-Monobromcumarin*, aus der Natriumverbindung des Bromsalicylaldehyds mit Essigsäureanhydrid erhalten, krystallisirt aus Alkohol in rhombischen Prismen, die bei 160° schmelzen. Das aus Dibromsalicylaldehyd erhaltene *β-Dibromcumarin* $C_9H_4Br_2O_2$ krystallisirt in kurzen harten Nadeln und schmilzt bei 176°; von Kalilauge wird es beim Kochen nicht zersetzt. Eine Lösung von Cumarin in Chloroform absorbirt Chlorgas ohne Cumarin und Derivate desselben.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 665. — (2) Jahresber. f. 1867, 436. — (3) Jahresber. f. 1868, 489. Die Formel von Fittig ist hier aus Versehen falsch angegeben. Vgl. Jahresber. f. 1870, 712 Anm. (1). — (4) Jahresber. f. 1870, 711. — (5) Chem. Soc. J. [2] 9, 37; Zeitschr. Chem. 1871, 177. — (6) Jahresber. f. 1867, 436; f. 1868, 489; f. 1870, 715.

Cumarin und Derivate desselben.

merkliche Salzsäurebildung. Beim Verdunsten hinterbleibt ein honigartiger Syrup von *Cumarindichlorid* $C_9H_6O_2Cl_2$, der sich beim Erhitzen in *α-Chlorcumarin* und Salzsäure spaltet. Das α-Chlorcumarin C_9H_5ClO wird auch erhalten, wenn ein Gemisch von 1 Th. Cumarin und 3 Th. Phosphorsuperchlorid allmälig auf 200° erhitzt und die dunkelbraune Flüssigkeit mit Wasser behandelt wird. Es schmilzt bei 122 bis 123° und ist verschieden von dem β-Chlorcumarin Bäseke's (1). *Tetrachlorcumarin* $C_9H_2Cl_4O_2$, bei 144 bis 145° schmelzend, krystallisirt aus Alkohol in kleinen weifsen Nadeln und wird erhalten, wenn Chlor durch eine Lösung von Cumarin und Jod in Tetrachlorkohlenstoff geleitet wird. — *Cumarilsäure* $C_9H_6O_3$. Beim Erhitzen von α-Brom- oder α-Chlorcumarin mit alkoholischem Kali erstarrt die Lösung bei Erreichung des Siedepunktes zu einem Krystallbrei. Aus der heifsen wässerigen Lösung scheidet sich das Kaliumsalz beim Erkalten in Nadeln ab. Salzsäure fällt aus dem Salze die freie Säure, welche durch Krystallisation aus heifsem Wasser gereinigt bei 192 bis 193° schmilzt und beim Destilliren sich theilweise zersetzt. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimirbar. Leicht löslich in Alkohol, schwierig in Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Aus Wasser krystallisirt sie in schönen der Benzoësäure ähnlichen Nadeln. Die Cumarilsäure ist einbasisch. Das *Ammonsalz* krystallisirt in leicht löslichen concentrisch vereinigten flachen Prismen, das *Natriumsalz* in durchsichtigen rechtwinkeligen Tafeln, das *Kaliumsalz* in langen Prismen. Das *Calcium*- und *Baryumsalz* sind krystallinische schwer lösliche Niederschläge; das *Silbersalz* $C_9H_5O_3Ag$, das *Bleisalz* und das *Quecksilbersalz* sind weifse Niederschläge, das *Eisenoxydsalz* ein hellbrauner Niederschlag. *Bromcumarilsäure* $C_9H_5BrO_3$ wird auf gleiche Weise aus α-Dibromcumarin erhalten. Sie schmilzt über

(1) Jahresber. f. 1870, 711.

250° und wird beim Erhitzen mit Kalihydrat auf 180° zersetzt, krystallisirt aus Alkohol und Wasser in Nadeln und ist in letzterem wenig löslich. Ihre Salze gleichen denen der Cumarilsäure. — *Cumarinsulfosäure.* Die früher (1) beschriebenen Krystalle enthalten 2 Mol. Krystallwasser $C_9H_5O_2 . SO_3H + 2 H_2O$. Das *Ammonsalz* krystallisirt in seideartigen leicht löslichen Nadeln. Das *Natriumsalz* bildet durchsichtige rhombische Krystalle, nahezu unlöslich in Alkohol. Das *Kaliumsalz* krystallisirt in flachen Prismen. Das *Baryumsalz* $(C_9H_5O_2 . SO_3)_2Ba + 5 H_2O$ und das *Strontiumsalz* $(C_9H_5O_2 . SO_3)_2Sr + H_2O$ krystallisiren gut. *Cumarindisulfosäure* $C_9H_4O_2(SO_3H)_2$. Das *Baryumsalz* $C_9H_4O_2(SO_3)_2Ba + H_2O$ ist in kaltem Wasser fast unlöslich und schwer in heifsem löslich. Cumarin und Derivate desselben.

J. Kachler (2) hat Seine (3) Untersuchungen über Verbindungen aus der Camphergruppe fortgesetzt. Die *Campholsäure* wurde nach der Methode von Malin (4) durch Einwirkung von Kalium auf eine siedende Lösung des Camphers in Steinöl erhalten. Die Ausbeute betrug 20 bis 22 Proc. Die Analyse pafst auf die schon bekannte Formel $C_{10}H_{18}O_2$. Die Säure krystallisirt aus Aetherweingeist in weichen, aus Blättern bestehenden knolligen Aggregaten. Der Schmelzpunkt wurde zu 95° gefunden. Sie ist nur in heifsem Wasser etwas löslich und mit den Wasserdämpfen flüchtig. Salpetersäure oxydirt sie vollständig ohne Bildung von Nitroproducten zu *Camphoronsäure.* Die Mehrzahl der z. Th. schon früher von Malin und Delalande beschriebenen camphols. Salze ist krystallinisch. Campholsäureäther konnte auf dem gewöhnlichen Wege der Darstellung nicht erhalten werden. Bei Behandlung der Säure mit Brom und Wasser entsteht kein Substitutionsproduct, sondern es verläuft ein Oxydationsprocefs, bei Säuren der Camphergruppe.

(1) Chem. News 23, 85; Zeitschr. Chem. 1871, 94. — (2) Ann. Chem. Pharm. 162, 259; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 165. — (3) Jahresber. f. 1871, 522 u. 644. — (4) Jahresber. f. 1867, 724.

Säuren der Camphergruppe.

welchem sich im ersten Stadium Camphersäure, dann deren gebromtes Anhydrid und zuletzt Oxycamphersäureanhydrid bildet; dasselbe Product, welches Wreden (1) direct aus Camphersäure dargestellt hatte. Phosphorsuperchlorid giebt mit Campholsäure die Verbindung $G_{10}H_{17}\Theta Cl$, ein durch Wasser zersetzbares Oel. Im Gegensatz zu Delalande (2), welcher bei der trockenen Destillation von campholś. Calcium ein Oel von der Formel $G_{19}H_{34}\Theta$, von Ihm Campholon genannt, erhielt, wurde von Kachler ein Product erhalten, dessen Dampfdichte ziemlich genau zur Formel G_9H_{16}, dem *Campholen* Delalande's, stimmt. Durch Rectification des Rohproductes über Natrium wurde auch die dem Campholen zukommende Formel durch die Analyse erwiesen. Die von Berthelot (3) gegebene Gleichung für die Zersetzung des Camphers durch Aetzkali in alkoholischer Lösung giebt als Producte Borneol und camphins. Kalium. Es war jedoch leicht nachzuweisen, daſs in der sogenannten *Camphinsäure* keine reine Verbindung vorliegt, sondern daſs dieselbe hauptsächlich aus Campholsäure und einem spröden Harz von schwach sauren Eigenschaften besteht. Das letztere giebt mit Kali geschmolzen reichlich Campherdämpfe und verhält sich wie ein Terpenharz. Eine wahre chemische Verbindung von der Formel $G_{10}H_{16}\Theta_2$ ist nur der Oxycampher Wheeler's (4), der indeſs keine sauren Eigenschaften zu haben scheint. — Entgegen der letzten Behauptung Kachler's hält M. Berthelot (5) an der Existenz Seiner Camphinsäure fest. Er weist nach, daſs die Bedingungen, unter welchen Kachler gearbeitet hat, andere waren, als bei Seinen eigenen Untersuchungen und behauptet, daſs dennoch die Hauptmenge des von Kachler erhaltenen Productes Camphinsäure gewesen sei, wenn auch verunreinigt durch die oxydirende Einwirkung der Luft.

(1) Jahresber. f. 1871, 639. — (2) J. pr. Chem. [1] **33**, 392. — (3) Ann. chim. phys. [4] **56**, 94. — (4) Jahresber. f. 1867, 725. — (5) Bull soc. chim. [2] **17**, 390.

In gleicher Weise tritt J. de Montgolfier (1) für die Existenz der Camphinsäure ein. Entgegen der Beobachtung Kachler's konnte Er durch Destillation von Camphinsäure, nach der Methode von Berthelot dargestellt, mit Wasserdämpfen keine Spur von Campholsäure erhalten. Bei Behandlung mit Salpetersäure liefert die Camphinsäure ein sauer reagirendes nitrirtes Harz, aber keine Camphersäure. Das specifische Drehungsvermögen der Säure ist = + 15·8° bei der Temperatur von 21°. Die *Camphoronsäure*, von Kachler in den Mutterlaugen von der Darstellung der Camphersäure gefunden, wird leicht durch Fällung der mit Ammoniak gesättigten Flüssigkeit mit Bleiacetat erhalten. In wässeriger Lösung ist das specifische Drehungsvermögen = —19°. Es ist diefs vielleicht das erste Beispiel der Beibehaltung des Drehungsvermögens in einem Oxyderivate, dessen Formel weniger Kohlenstoff als die Ausgangssubstanz enthält. Die *Sulfocamphersäure* $ϴ_9H_{16}Sϴ_4$ und deren Salze sind inactiv, obgleich sie von dem Anhydride der Camphersäure abstammen, deren Drehungsvermögen ungefähr = —7° ist. Die *Camphersäure* selbst hat im reinen Zustande ein Drehungsvermögen von + 48·2°.

Säuren der Camphergruppe.

F. Wreden theilt mit (2), dafs Er den von Ihm (3) aus der Camphersäure durch Einwirkung von Jodwasserstoff erhaltenen Kohlenwasserstoff gemäfs seinen Reactionen für eines der isomeren Tetrahydrodimethylbenzole halte. Demgemäfs betrachtet Er die Camphersäure als ein dem Dimethylbenzol entsprechendes Homologon von Baeyer's Hexahydrophtalsäure (4).

R. Biedermann (5) theilt vorläufig mit, dafs Er die Phenylendiessigsäure ausgehend vom Dibromxylol darge-

Phenylendiessigsäure.

(1) Bull. soc. chim. [2] 18, 114. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 764. — (3) Jahresber. f. 1871, 639. — (4) Jahresber. f. 1870, 708. Baeyer beschreibt a. a. O. eine Tetrahydrophtalsäure, während die Camphersäure allerdings einer Hexahydrophtalsäure homolog wäre. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 702.

stellt hat. Das Dibromxylol, durch Einwirkung von Brom auf die Dämpfe des siedenden Xylols erhalten, wird durch Kochen mit alkoholischem Cyankalium in das Dicyansubstitutionsproduct und dieses durch Kochen mit alkoholischem Kali in die entsprechende zweibasische Säure übergeführt. Die Phenylendiessigsäure schmilzt bei 236° unter Zersetzung. Nur das Calciumsalz scheint gut zu krystallisiren.

Dibenzyldicarbonsäure.

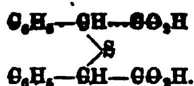
Bei dem Versuche, zur Synthese der Phenylmalonsäure zu gelangen, hat A. Franchimont (1) die von Ihm so benannte Dibenzyldicarbonsäure entdeckt. Er bromirte nach der Vorschrift von Radziszewski die Phenylmilchsäure durch Behandeln mit Brom in der Hitze. Der Aether dieser bromirten Säure wurde mit Cyankalium im zugeschmolzenen Kolben auf dem Wasserbade einige Tage lang erhitzt. Beim Kochen der Reactionsmasse mit Kali entwich anhaltend Ammoniak. Beim Uebersättigen des auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampften Rückstandes mit Salzsäure entwickelten sich nach Blausäure riechende Gase. Eine schwach gelblich gefärbte Säure wurde gefällt, die sich in Salzsäure in der Siedehitze löslicher zeigte als in heifsem Wasser. Die Analysen der mehrfach gereinigten Säure sowie ihres schwer löslichen Baryum- und Silbersalzes führten zu der empirischen Formel $C_8H_7O_2$, die jedenfalls verdoppelt werden mufs. Zwei Moleküle Phenylbromessigsäure hatten also, indem sie Brom verloren, sich mit ihren freien Valenzen zu dem Complex der Formel

$$\begin{matrix} C_6H_5\text{-}CH\text{-}CO_2H \\ | \\ C_6H_5\text{-}CH\text{-}CO_2H \end{matrix}$$

vereinigt. Durch das Silber- und Baryumsalz sowie durch die Existenz eines sauren Aethers ist die zweibasische Natur der Säure erwiesen. Das Calciumsalz mit überschüssigem Aetzkalk der trockenen Destillation unterworfen lieferte ein krystallinisches Destillat, das nach wiederholtem Auspressen und Umkry-

(1) Compt. rend. 75, 124; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 1048.

stallisiren aus Alkohol in zwei Theile zerlegt werden konnte, deren einer sich als Dibenzyl (Schmelzp. 51°), der andere als *Stilben* (Schmelzp. 118°) zu erkennen gab. Das letztere hatte sich aus dem *Dibenzyl* beim Erhitzen gebildet. Die Dibenzyldicarbonsäure krystallisirt aus verdünnter Salzsäure mit 1 Molekül Wasser, aus Benzol in glänzenden Kryställchen, die bald matt werden. Die erstere zeigt den Schmelzp. 182°, wird dann fest und schmilzt von neuem bei 222°, die zweite schmilzt bei 169 bis 170°, wird dann auch fest und schmilzt wieder bei 222°. Der saure Aether krystallisirt aus Aether und schmilzt bei 140°. Durch Kaliummonosulfür wurde aus dem Aether der Phenylbrommilchsäure ein schön krystallisirter schwefelhaltiger Körper, vielleicht von folgender Formel erhalten : Dibenzyldicarbonsäure.



$$\begin{array}{l} C_6H_5-CH-CO_2H \\ \quad\quad\quad \rangle S \\ C_6H_5-CH-CO_2H. \end{array}$$

P. v. Rakowski (1) hat das Reductionsproduct der Mononitronaphtoësäure untersucht. Die nach dem Verfahren von Merz (2) erhaltene β-Naphtoësäure wurde mit 4 bis 5 Th. Salpetersäure vom spec. Gew. 1·2 erhitzt, so lange noch rothe Dämpfe entwichen. Die Mononitronaphtoësäure krystallisirt in kleinen gelben Nadeln der Formel $C_{10}H_6(NO_2)COOH$. Die Reduction, durch fein vertheiltes Zinn und Salzsäure bewirkt, verlief unter starker Erwärmung. Das Reductionsproduct, durch Kochen mit kohlens. Ammon vom gebildeten Zinnchlorür befreit, wurde aus Wasser in feinen biegsamen Nadeln, aus Alkohol in ziemlich langen Prismen erhalten. Der Körper schmilzt bei 174°, erstarrt wieder bei 155° und sublimirt schon bei 125°. Seine Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird durch Wasser gefällt. Bei Zusatz von chroms. Kalium zur Mononitronaphtoësäure.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 1022. — (2) Jahresber. f. 1870, 704.

Mononitronaphtoësäure.

Schwefelsäurelösung entsteht eine dunkelblaue Färbung. Die Analyse ergiebt die Formel $C_{11}H_8NO$; verdoppelt man dieselbe, so läfst sich die Entstehung des Körpers am einfachsten durch folgende Gleichung ausdrücken :

$$2[C_{10}H_6(NO_2)CO_2H] - 6O + 2H = C_{10}H_6\begin{cases}CO & - CO \\ NH_2 & NH_2\end{cases}C_{10}H_6.$$

Diese ketonartige Constitution wird durch das indifferente Verhalten des Körpers wahrscheinlich gemacht, ist jedoch noch näher zu begründen. Bei Einleiten von H_2S in die heifse ammoniakalische Lösung der Mononitronaphtoësäure erhielt Rakowski einen Körper, dessen empirische Zusammensetzung der *Azonaphtoësäure* $(C_{10}H_6 . CO_2H)_2N_2$ entsprach.

Rufiopin.

C. Liebermann und C. Chojnacki (1) haben den von Ihnen (2) durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf *Opiansäure* erhaltenen Farbstoff Rufiopin genannt und eingehender untersucht. Der beim Erhitzen des Rufiopins mit Zinkstaub erhaltene Kohlenwasserstoff wurde unzweifelhaft als Anthracen erkannt. Die Analogie des Rufiopins und der Rufigallussäure schien die Entstehung des Farbstoffes nach folgenden Formeln wahrscheinlich zu machen :

$$C_6H_2\begin{cases}(OCH_3)_2 \\ COOH \\ COH\end{cases} + 5SO_3 = C_6H_2\begin{cases}(OH)_2 \\ COOH\end{cases} + 3CO_2 + 5SO_2 + 2H_2O$$

Opiansäure — Hypogallussäure

$$2(C_7H_6O_4) - 2H_2O = C_{14}H_8O_6$$

Hypogallussäure — Rufiopin.

Seinem Verhalten nach schliefst sich das Rufiopin den Anthracenfarbstoffen auf's Engste an. *Hemipinsäure* giebt beim Erwärmen denselben Farbstoff wie Opiansäure. Der Umstand, dafs aus *Hypogallussäure* Rufiopin nicht erhalten werden konnte, scheint anzudeuten, dafs die erste Condensation zur Bildung des Farbstoffes aus Opian- oder Hemipin-

(1) Ann. Chem. Pharm. 162, 322. — (2) Jahresber. f. 1871, 687.

säure stattfindet, ehe die Methylgruppen völlig abgespalten sind.

M. Albrecht (1) hat die Einwirkung von *schwefligs. Kalium* auf das von Rathke (2) beschriebene *Perchlormethylmercaptan* untersucht. Wird in eine concentrirte Lösung von neutralem schwefligs. Kalium Perchlormethylmercaptan in kleinen Portionen unter Abkühlung eingetragen, so scheidet sich ein Krystallbrei aus, welcher durch Umkrystallisiren gereinigt wohl ausgebildete Krystalle der Formel $\mathrm{C}\left\{\begin{matrix}\mathrm{SO_3K}\\ \mathrm{SO_3K}\\ \mathrm{SO_3K}\\ \mathrm{SH}\end{matrix}\right. + 2\,\mathrm{H_2O}$ liefert. Das so erhaltene *methylmercaptantrisulfos. Kalium* krystallisirt in grofsen harten wasserhellen triklinischen Krystallen, die an der Luft und über Schwefelsäure nicht verwittern. 1 Th. des Salzes löst sich bei 12° in 52 Th., bei 16° in 46·2 Th., bei 20·5° in 24·3 Th. Wasser. Frisch gefälltes feuchtes Quecksilberoxyd wurde von der kochenden Lösung des Salzes aufgelöst. Der beim Erkalten sich ausscheidende flockige amorphe weifse Niederschlag war jedoch ein stark schwefelquecksilberhaltiges Zersetzungsproduct. Kalium an Stelle des Wasserstoffatomes einzuführen gelang nicht. Die freie *Methylmercaptantrisulfosäure*, durch Zersetzen des mit basischessigs. Blei aus dem Kaliumsalze erhaltenen Niederschlags mit Schwefelwasserstoff dargestellt, gab im Vacuum über Schwefelsäure einen dicken Syrup, der an der Luft schnell zerflofs. Mit Eisenchlorid giebt die Säure in äufserster Verdünnung eine tief dunkelblaue Färbung, die beim Stehen an der Luft, sowie durch Erhitzen und Einwirkung starker

Sulfosäuren der Fettreihe. Sulfosäuren aus $\mathrm{CCl_3SCl}$.

(1) Ann. Chem. Pharm. 161, 129; Chem. Centr. 1872, 685. — (2) Jahresber. f. 1870, 294.

Sulfosäuren aus CCl_3SCl. Säuren in schwaches Gelb übergeht. Reducirende Mittel machen ebenfalls die Färbung verschwinden. Die Säure ist sehr leicht zersetzbar. Schon nach längerem Stehen an der Luft kann Schwefelsäure in der Flüssigkeit nachgewiesen werden. Auf neutrales schwefligs. Natrium oder Ammonium wirkt das Perchlormethylmercaptan wenig energisch ein. Das Natriumsalz ist leichter löslich und leichter zersetzbar als das Kaliumsalz. Das *Ammoniumsalz*, dessen Reindarstellung sehr schwierig ist, krystallisirt in dünnen leicht löslichen Blättchen, deren Ammoniakgehalt der Formel $C\begin{cases}(SO_3NH_4)_3\\SH\end{cases} + H_2O$ entspricht. Die übrigen Salze der Methylmercaptantrisulfosäure sind wenig charakteristisch und leicht zersetzbar. — *Methylmercaptandisulfosäure.* Der aus der Lösung des vorher beschriebenen Kaliumsalzes durch basisch-essigs. Blei erhaltene Niederschlag liefert beim Kochen mit verdünnter Essigsäure eine Lösung, welche nach dem Filtriren kleine Nadeln beim Erkalten ausscheidet. Dieselben gaben gewaschen und getrocknet bei der Analyse Zahlen, welche der Formel $CS_3Pb_3H_9O_{10}$ entsprachen. Das Salz hat demnach die Zusammensetzung $CH\begin{cases}(SO_3Pb)_2\\SPb\end{cases} + 4H_2O$ ($Pb = 103{\cdot}5$); es ist das *Bleisalz* der *Methylmercaptandisulfosäure* $CH\begin{cases}(SO_3H)_2\\SH\end{cases}$. Durch Zersetzen des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff und Abstumpfen des Filtrats mit kohlens. Kalium wurde beim Abdampfen das *Kaliumsalz* in Krystallkrusten erhalten von der Formel $CH\begin{cases}(SO_3K)_2\\SH\end{cases} + {}^1/_2H_2O$. Die Methylmercaptandisulfosäure ist also zweibasisch, doch können solche Metalle, die wie das Blei starke Verwandtschaft zum Schwefel besitzen, auch den an diesen gebundenen Wasserstoff ersetzen. Ein vollkommen identisches Kaliumsalz wurde aus dem Niederschlage erhalten, den das mercaptantrisulfos. Kalium mit salpeters. Silber giebt. Die Umwandlung der Trisulfosäure

in die Disulfosäure durch Fällen mit überschüssigem salpeters. Silber geht schon in der Kälte vor sich. Die freie Methylmercaptandisulfosäure giebt ähnlich der Trisulfosäure mit Eisenchlorid eine intensiv blaue Färbung, die jedoch weit unbeständiger ist. — *Methylalkoholtrisulfosäure.* Als Brom zu einer warmen Lösung des methylmercaptantrisulfos. Kaliums tropfenweise bis zur schwach gelblichen Färbung der Flüssigkeit zugegeben wurde, schied sich beim Erkalten ein schwer lösliches Salz in schönen Nadeln aus, welches nach dem Umkrystallisiren und Trocknen die Formel $C\left\{\begin{matrix}(SO_3K)_3\\OH\end{matrix}\right. + H_2O$ besafs. Bei der Bildung dieses Salzes ist also der Rest SH des ursprünglichen Salzes in Hydroxyl verwandelt worden nach der Formel:

Sulfosäuren aus CCl_3SCl.



$$R.SH + 8Br + 5H_2O = 8BrH + H_2SO_4 + R.OH.$$

Das *methylalkoholtrisulfos. Kalium* kann in schönen monoklinen stark lichtbrechenden Prismen erhalten werden. Es löst sich bei 21° in 81 Th. Wasser. Die aus dem mit basisch-essigs. Blei durch Schwefelwasserstoff frei gemachte Säure hinterliefs im Vacuum einen bald krystallinisch erstarrenden Syrup. Die Krystalle sind an der Luft zerfliefslich. Mit Eisenchlorid giebt sie keine Farbenänderung. Das *Ammoniumsalz*, dargestellt durch Neutralisiren der freien Säure mit Ammoniak, bildet dünne tafelartige Krystalle, ist wasserfrei, äufserst leicht löslich in Wasser und hat die Formel $C\left\{\begin{matrix}(SO_3NH_4)_3\\OH\end{matrix}\right.$. Das *Baryumsalz* $C\left\{\begin{matrix}(SO_3Ba)_3\\OH\end{matrix}\right. + 4H_2O$ (Ba = 68·5), aus einer heifsen Lösung des Kaliumsalzes durch Chlorbaryum in perlmutterglänzenden Blättchen fällbar, löst sich in sehr vielem Wasser auf und krystallisirt alsdann in glänzenden Nädelchen. Das *Kupfersalz* ist wenig charakteristisch. Das *Quecksilbersalz*, durch Lösen von feuchtem Quecksilberoxyd in der freien Säure erhalten, ist ein basisches Salz, dessen Formel nach der Analyse zu $2C\left\{\begin{matrix}(SO_3\frac{Hg}{2})_3\\OH\end{matrix}\right. + 3HgO + 15H_2O$ sich

Sulfosäuren aus $\mathrm{CCl_2SCl}$.

ergiebt. Das *Silbersalz* krystallisirt in büschelförmig gruppirten Nadeln, leicht in warmem Wasser löslich und hat die Formel $\mathrm{C}\begin{cases}(\mathrm{S\Theta_3Ag})_3\\ \mathrm{\Theta H}\end{cases} + \mathrm{H_2\Theta}$. Die Analyse eines *bleihaltigen Kaliumsalzes* durch Verdunsten der Flüssigkeit über dem Niederschlage, den man durch Versetzen der Lösung des methylalkoholtrisulfos. Kaliums mit Bleiacetat erhält, führte zur Formel $2\,\mathrm{C}\begin{cases}(\mathrm{S\Theta_3K})_3\\ \mathrm{\Theta H}\end{cases} + \mathrm{C}\begin{cases}(\mathrm{S\Theta_3K})_3\\ \mathrm{\Theta Pb}\end{cases} + 3\,\mathrm{H_2\Theta}$ (Pb = 103·5). Ein Doppelsalz von *methylalkoholtrisulfos. Blei mit essigs. Blei* von der Formel $\mathrm{C}\begin{cases}(\mathrm{S\Theta_3Pb})_3\\ \mathrm{\Theta H}\end{cases} + \mathrm{C_2H_3Pb\Theta_2} + 4\,\mathrm{H_2\Theta}$ wird in verwitternden tafelförmigen Krystallen erhalten, wenn der aus der Kaliumsalzlösung mit basischem Bleiacetat erhaltene Niederschlag in verdünnter Essigsäure gelöst und die Lösung verdunstet wird. Durch kochendes Wasser wird es unter Bildung von Bleisulfat zersetzt. — Durch Einwirkung von *neutralem schwefligs. Kalium* auf *Sulfocarbonylchlorid* hat Albrecht ein mit dem beschriebenen methylmercaptantrisulfos. Kalium vollkommen identisches Salz erhalten. Der Procefs verläuft nach folgender Gleichung :



$$\mathrm{CSCl_2} + 3\,\mathrm{SK_2\Theta_3} + \mathrm{H_2\Theta} = \mathrm{C(S\Theta_3K)_3SH} + 2\,\mathrm{KCl} + \mathrm{KH\Theta}.$$

Endlich erhielt Er dasselbe Salz, wenn auch in geringer Menge, durch Einwirkung von *neutralem schwefligs. Kalium* auf *Schwefelkohlenstoff* dadurch, dafs das Gemisch unter Zusatz von Alkohol mehrere Tage lang am Rückflufskühler auf dem Wasserbade erhitzt wurde. Der Vorgang wird durch folgende Gleichung ausgedrückt :



$$\mathrm{CS_2} + 3\,\mathrm{K_2S\Theta_3} + \mathrm{H_2\Theta} = \mathrm{C(S\Theta_3K)_3SH} + \mathrm{K_2S} + \mathrm{K\Theta H}.$$

Einwirkung von $\mathrm{K_2S\Theta_3}$ auf Körper, welche die Gruppe $\mathrm{CCl_3}$ enthalten.

Um die Gesetze der Substitution von Cl durch die Gruppe $\mathrm{S\Theta_3K}$ zu erforschen, hat B. Rathke (1) neutrales schwefligs. Kalium auf Körper einwirken lassen, welche

(1) Ann. Chem. Pharm. 161, 149; Chem. Centr. 1872, 637.

Einwirkung von $K_2S\Theta_3$ auf Körper, welche die Gruppe CCl_3 enthalten.

die Gruppe CCl_3 enthalten. — 1) *Trichlorformensulfochlorid.* Uebergiefst man $CCl_3 . S\Theta_2Cl$ mit einer Lösung von neutralem schwefligs. Kalium, so tritt unter Entweichen von schwefliger Säure lebhafte Erwärmung ein. Es findet folgende Reaction statt : $CCl_3 . S\Theta_2Cl + H_2\Theta + K_2S\Theta_3 = CCl_3 . S\Theta_2H + HCl + K_2S\Theta_4$. Das leicht zersetzliche Kaliumsalz der Säure $CCl_3 . S\Theta_2H$ konnte nicht isolirt werden. Doch der eigenthümliche stechende Geruch, sowie der Umstand, dafs aus der Lösung durch Chlor Trichlorformensulfochlorid gefällt wird (1), erweisen das Vorhandensein der Säure. Beim anhaltenden Kochen mit Wasser verwandelt sich das Kaliumsalz in das von Kolbe beschriebene *dichlorformensulfos. Kalium* :



$$CCl_3 . S\Theta_3K + H_2\Theta = CHCl_2 . S\Theta_3K + HCl.$$

Das letztere wurde durch charakteristische Krystallform, sowie durch die Analyse unzweifelhaft nachgewiesen. — 2) *Trichlorformensulfos. Kalium,* in concentrirter Lösung mit $K_2S\Theta_3$ auf dem Wasserbade erwärmt, verwandelte sich in einen flüssigen Brei. Die Entwickelung von schwefliger Säure gab den Austausch von Cl gegen H zu erkennen. Die Reaction verläuft nach folgendem Schema :



$$RCl + H_2\Theta + K_2S\Theta_3 = RH + HCl + K_2S\Theta_4.$$

Durch Ausziehen mit Alkohol aus dem zur Trockne verdampften Reactionsgemisch wurde als einziges Reactionsproduct das dichlorformensulfos. Kalium in seiner charakteristischen Form erhalten. Beim Erhitzen von trichlorformensulfos. und schwefligs. Kalium mit etwas Wasser in geschlossenen Röhren auf 120 bis 130° ging die Einwirkung weiter. Aus dem Reactionsgemisch wurde neben unterschwefels. Salze *formendisulfos. Baryum* $CH_2(S\Theta_3)_2Ba + 2H_2\Theta$ erhalten. Es krystallisirt in quadratischen Täfelchen, die erst bei 140° ihr Krystallwasser verlieren. —

(1) Löw, Jahresber. f. 1864, 469.

Einwirkung von $K_2S\Theta_3$ auf Körper, welche die Gruppe ΘCl_3 enthalten.

3) *Chlorpikrin* mit einer concentrirten Lösung von schwefligs. Kalium digerirt löst sich schnell, während die Flüssigkeit sauer wird. Das Product ist ein in heifsem Wasser leicht, in kaltem sehr schwer lösliches Salz, welches in mikroskopischen sphäroïdisch vereinigten Blättchen erhalten wird und stark erhitzt mit Lebhaftigkeit verpufft. Die Zusammensetzung wurde der Formel $\Theta H(N\Theta_2)(S\Theta_3K)_2$ entsprechend gefunden. Dieses *nitroformendisulfos. Kalium* giebt Niederschläge mit Barytwasser und basischem Bleiacetat, nicht mit Chlorbaryum, neutralem Bleiacetat und Silbernitrat. — 4) *Chloralhydrat.* Die Mischung der kalten concentrirten Lösungen von Chloralhydrat und schwefligs. Kalium gesteht zu einem Brei glänzender Krystallblätter, welche die bekannte Verbindung des Chlorals mit $HKS\Theta_3$ darstellen. Das neutrale schwefligs. Kalium spaltet sich in saures Salz, welches sich mit dem Chloral verbindet, und in freies Alkali, welches mit einem anderen Theile des Chlorals Chloroform (am Geruch erkennbar) und ameisens. Salz bildet. Trägt man in eine concentrirte Lösung von $K_2S\Theta_3$, welche auf 80° erwärmt ist, allmälig Chloralhydrat ein, so beginnt erst die auf das Chlor des Chlorals sich erstreckende Reaction. Beim Erkalten scheiden sich Krusten undeutlich ausgebildeter Krystallaggregate eines schwer löslichen Salzes A aus, während in der Mutterlauge ein leichter lösliches Salz B vorhanden ist. Beim Umkrystallisiren kann man das Salz A in zwei Formen, in verfilzten weichen glänzenden Nädelchen und in kleinen rhombischen Tafeln erhalten. Das nadelförmige Salz hat die Zusammensetzung $\left[\begin{matrix}\Theta H(S\Theta_3K)_2\\ |\\ \Theta\Theta H\end{matrix} + HKS\Theta_3\right] + H_2\Theta$, das tafelförmige enthält ein Mol. Wasser mehr. Das Salz röthet feuchtes Lackmuspapier schwach, seine Lösung zeigt beim Kochen schwachen Geruch nach schwefliger Säure. Von den drei Chloratomen des Chlorals sind also zwei durch $S\Theta_3K$, das dritte durch H ersetzt. Der so entstandene substituirte

Aldehyd hat sich dann mit $HKS\Theta_3$ verbunden. Um das lose gebundene $HKS\Theta_3$ abzuspalten, wurde das Salz mit Kaliumcarbonat gekocht; hierbei entstand jedoch formendisulfos. Kalium, indem die Gruppe $C\Theta H$ als ameisens. Salz abgetrennt wurde. Durch Behandeln mit Brom sowohl, als durch Kochen mit Salzsäure wird das $HKS\Theta_3$ zerstört ohne dafs der Rest des Salzes angegriffen wird. Das so erhaltene *aldehyddisulfos. Kalium* $\begin{matrix} CH(S\Theta_3K)_2 \\ | \\ C\Theta H \end{matrix} + H_2\Theta$ krystallisirt in kleinen glänzenden schwer löslichen Prismen und kann bis 130° erhitzt werden, ohne sich zu verändern. Bei 180° beginnt es sich zu bräunen und schwillt zu einer voluminösen Masse auf. Durch Versetzen der warmen Lösung mit Chlorbaryum erhält man das *Baryumsalz* $\begin{matrix} CH(S\Theta_3)_2Ba \\ | \\ C\Theta H \end{matrix} + 2H_2\Theta$ in feinen seideglänzenden Nadeln.

Einwirkung von $K_2S\Theta_3$ auf Körper, welche die Gruppe CCl_3 enthalten.

Digerirt man das Kaliumsalz mit einem Ueberschufs von Brom, so tritt Brom in dasselbe ein. Das neue Salz, leichter löslich als das ursprüngliche, krystallisirt in Nadeln und hat die Zusammensetzung $\begin{matrix} CBr(S\Theta_3K)_2 \\ | \\ C\Theta H \end{matrix}$. Alle diese Salze nehmen $HKS\Theta_3$ wieder auf, wenn sie mit einer Lösung dieses Salzes gekocht werden. Das letzterwähnte Salz liefert mit Kaliumcarbonat gekocht ein bromhaltiges Salz der Zusammensetzung $CHBr(S\Theta_3K)_2$. Das oben erwähnte leichter lösliche Salz B bildet grofse glasglänzende triklinische Krystalle, welche im Vacuum sich nicht verändern, aber über 100° verwittern. Ihre Lösung reagirt neutral, zeigt in der Kochhitze schwachen Geruch nach $S\Theta_2$ und wird durch Barytwasser gefällt. Bei der Analyse ergiebt sich die Zusammensetzung $C_6H_{22}Cl_3S_7K_7\Theta_{31}$, woraus die complicirte Constitutionsformel



$$\begin{matrix} CCl_2(S\Theta_3K)_2 \\ | \\ C\Theta H \end{matrix} + HKS\Theta_3 \Bigg] + 2\Bigg[\begin{matrix} CHCl(S\Theta_3K) \\ | \\ C\Theta H \end{matrix} + HKS\Theta_3\Bigg] + 7H_2\Theta$$

Einwirkung von K_2SO_3 auf Körper, welche die Gruppe CCl_3 enthalten.

durch genaues Studium der Zersetzungsproducte sich folgern liefs. Die beiden Componenten des Doppelsalzes treten nicht selbstständig auf, sie werden bei weiterer Einwirkung von K_2SO_3 in das früher besprochene Salz A übergeführt, indem Cl ein Mal durch H, das andere Mal durch SO_3K ersetzt wird. Drei Schwefelsäurereste zu binden ist ein an COH geheftetes Kohlenstoffatom nicht fähig. Die verhältnifsmäfsig geringe Ausbeute an den beschriebenen Salzen macht die Bildung bedeutender Mengen von flüchtigen Reactionsproducten wahrscheinlich. — 5) *Trichloressigsäure*. In eine zum Sieden erhitzte Lösung von K_2SO_3 wurde die Lösung von Trichloressigsäure allmälig eingetragen und so lange gekocht, bis kein Geruch nach Chloroform mehr auftrat. Durch Krystallisation beseitigt man den gröfsten Theil des schwefels. und unterschwefels. Salzes, zersetzt den Rest des ersteren und das schwefligs. Salz mit Barytwasser, leitet Kohlensäure ein, filtrirt, neutralisirt mit Essigsäure und erhält beim Verdunsten schön ausgebildete Quadratoktaëder mit vorherrschender Basisfläche, welche erst über 100° Krystallwasser verlieren. Die Zusammensetzung ergab sich zu $CHCl(SO_3K) . CO_2K + 1^1/_2 H_2O$. Durch Behandeln mit Alkalien wird das Salz nicht zersetzt, dagegen theilweise beim Erhitzen der wässerigen Lösung auf 100° unter Entweichen von SO_2. Beim Erhitzen mit K_2SO_3 auf 140° wurde zwar etwas Chlorkalium gebildet, allein aus dem Salzgemisch konnte kein reines Product erhalten werden. An eine übersichtliche Zusammenstellung der hier kurz erwähnten Thatsachen knüpft Rathke theoretische Betrachtungen, bezüglich welcher wir auf die Abhandlung verweisen müssen.

Parathionsäure.

Bei Gelegenheit Seiner (1) Untersuchungen über sauerstoffhaltige Aethylverbindungen hat E. Erlenmeyer (2)

(1) Vgl. diesen Bericht S. 300. — (2) Ann. Chem. Pharm. 162, 382.

erwiesen, dafs die Parathionsäure Gerhardt's (1) identisch ist mit der Aethylschwefelsäure. Bezüglich der ausführlich beschriebenen Versuche verweisen wir auf die Abhandlung. Parathionsäure.

C. Scheibler (2) erwähnt, dafs Er (3) bereits im Jahre 1862 die Nichtexistenz der Parathionsäure Gerhardt's, gestützt auf Versuche, welche denen Erlenmeyer's durchaus entsprechen, ausgesprochen habe.

Aus der Mutterlauge von der Bereitung des Corallins (4) hat A. Commaille (5) Parathionsäure und Thioamylsäure (ein Isomeres der Amylsulfosäure) erhalten. Die Mutterlauge wird concentrirt und mehrmals erwärmt, bis kaltes Wasser keinen Farbstoff mehr daraus fällt. Man fügt alsdann gepulverte Bleiglätte hinzu und erhitzt zum Sieden. Wird die heifse Flüssigkeit in kaltes Wasser filtrirt, so entsteht ein flockiger rother bleihaltiger Niederschlag. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit giebt bei der Concentration zuerst Krystalle von parathions., dann von thioamyls. Blei, welches letztere viel löslicher ist. Das *parathions. Blei* $2(C_4H_5O_7S_2)3PbO + 4HO$, krystallisirt in rhombischen Tafeln, welche sich durch fortgesetztes Waschen mit warmem oder kaltem Wasser in ein löslicheres und ein unlösliches Salz von Perlmutterglanz zersetzen. Das löslichere Salz krystallisirt in langen sternförmig vereinigten Prismen oder bei langsamem Verdampfen in dicken harten schiefen Prismen mit rhomboïdaler Basis. Die Analyse führte zur Formel $(C_4H_5O_7S_2)PbO, HO$. Das unlösliche Salz enthält 5·70 Proc. Schwefel und 73·38 Proc. Bleioxyd. Zwei *Natriumsalze* wurden erhalten, das eine mit 21·36 Proc. NaO der Formel $C_4H_5O_7S_2, NaO$ entsprechend. Die freie Parathionsäure, durch Zersetzung des Bleisalzes erhalten, ist eine syrupöse Flüssigkeit, welche weder durch Baryt- Parathionsäure und Thioamylsäure.

(1) Traité de chimie organique 2, 296 (deutsche Ausgabe von R. Wagner 2, 328). — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 446. — (3) Tageblatt d. Naturforscherversammlung zu Karlsbad S. 66 u. 80. — (4) Dieser Bericht S. 402. — (5) Compt. rend. 75, 1630.

Parathionsäure und Thioamylsäure.

wasser, noch durch essigs. Blei gefällt wird. *Thioamyls. Blei* $C_{10}H_{11}O_7S_2, PbO, HO$ ist leicht löslich in Wasser, löslich in absolutem Alkohol, unlöslich in reinem Aether und krystallisirt in langen seideglänzenden Nadeln von bittersüfsem Geschmack. *Thioamyls. Baryum* $C_{10}H_{11}O_7S_2, BaO, {}^1/_2 HO$ bildet kleine, aus sehr kleinen Nadeln bestehende Massen oder rectanguläre Prismen mit schiefer Basis. *Thioamyls. Kalium* bildet weifse schiefe wasserfreie, in Wasser und absolutem Alkohol lösliche Prismen, welche 22·93 Proc. KO enthalten. *Thioamyls. Ammonium* krystallisirt wasserfrei in luftbeständigen schiefen Prismen mit rectangulärer Basis, ist leicht löslich in Wasser und enthält 16·72 Proc. Schwefel. *Thioamyls. Zink*, schiefe Prismen von tintenartig metallisch bitterem Geschmack, leicht löslich in Wasser, löslich in absolutem Alkohol, erhalten durch Lösung von metallischem Zink in der freien Säure. Die freie Thioamylsäure, durch Zersetzen des Bleisalzes mit Schwefelsäure erhalten, giebt über Schwefelsäure lange dünne verfilzte leicht zerfliefsliche Nadeln. Beim Erhitzen verliert sie Wasser, bevor sie sich zersetzt. Sie ist in jedem Verhältnifs in Wasser, leicht in absolutem Alkohol, wenig in reinem Aether löslich. Längere Zeit der Einwirkung des siedenden Wassers ausgesetzt, zersetzt sie sich etwas und fällt alsdann Chlorbaryumlösung. Mit Kalihydrat geschmolzen giebt sie keine Spur von Oxalsäure. Die Thioamylsäure kann leichter in Krystallen erhalten werden als die isomere Amylsulfosäure und ist beständiger. Ihre Salze zersetzen sich nicht an der Luft unter Abscheidung von Amylalkohol, wie es die Amylsulfate thun, auch werden dieselben leichter in Krystallen von einiger Gröfse erhalten.

Isopropylsulfosäure.

Aus dem Isopropylsulfalkohol (1) haben A. Claus und Keerl (2) durch Oxydation mit verdünnter Salpeter-

(1) Vgl. diesen Bericht S. 317. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 660.

säure die Isopropylsulfosäure $C_3H_7.SO_2.OH$ erhalten. Man erhält dieselbe nach vollständigem Eindampfen der salpeters. Lösung als strahlig krystallinische Masse, die durch Zersetzen ihres Bleisalzes rein erhalten werden kann. Sie schmilzt unter 100° und bildet gut krystallisirende Salze, von denen das Kalium- und Natriumsalz besonders charakteristisch sind. Dieselbe Säure wird auch direct aus Isopropyljodid durch Behandeln mit schwefligs. Kali erhalten. Isopropylsulfosäure.

A. v. Rad (1) ist bei der Darstellung von Allylsulfosäure nach der Methode von Strecker auf verschiedene Schwierigkeiten gestofsen. Er fand, dafs bei der Einwirkung von neutralem schwefligs. Kalium auf Allyljodid nach 10stündigem Erhitzen am Rückflufskühler, Verdampfen des Rückstandes zur Trockne und Auskochen desselben mit starkem Alkohol, beim Erkalten der Flüssigkeit ein weifses voluminöses Salz erhalten wird, das beim Trocknen nach und nach hart wird und nach dem Zerreiben ein weifses Pulver darstellt. Die Analyse ergab, dafs dieses Salz ein Gemenge von allylsulfos. Kalium und Jodkalium war, etwa aus 7 Aeq. des ersteren und 6 des letzteren bestehend. Aus der Mutterlauge dieses Salzes wurde ein ähnliches erhalten, welches etwa 3 Aeq. allylsulfos. Kalium auf 2 Jodkalium enthielt. Die vollständige Entfernung des Jods durch Bleiacetat gelang nicht. Deshalb wurden die erwähnten Doppelsalze so lange mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt als noch Jod und Jodwasserstoffsäure entwich. Nach Entfernung der überschüssigen Schwefelsäure durch Verdampfen (sic!) wurde mit Alkohol längere Zeit gekocht, hierauf mit Kaliumcarbonat neutralisirt, abgedampft und der Rückstand mit heifsem Alkohol ausgezogen. Durch Aether wurde aus der alkoholischen Lösung das *allylsulfos. Kalium* $C_3H_5.SO_3K$ als weifse krystallinische, in Wasser leicht lösliche Masse gänzlich frei von Jod gefällt. Allylsulfosäure.

(1) Ann. Chem. Pharm. 161, 218; N. Rep. Pharm. 21, 168.

Allylsulfosäure. Die Analyse gab nur annähernd stimmende Zahlen. Das *Baryumsalz*, dargestellt durch Neutralisation der aus den Doppelsalzen durch Schwefelsäure ausgeschiedenen Säure mit Baryumcarconat, stellt eine bei geringem Wassergehalte zähe, aber wasserfrei krümlige hygroskopische weiſse Masse dar. Die Baryumbestimmung ergab 35·3 Proc. statt 36·1 entsprechend der Formel $C_3H_5 . SO_3Ba$. Beim Neutralisiren der von Jod befreiten Allylsulfosäure mit Bleicarbonat wurde ein *Bleisalz* erhalten, das sich aus der alkoholischen Lösung in weichen gelblichen Krystallblättchen abschied, die beim Trocknen bei 100° zu einer zähen Masse zerliefen, welche nach Entfernung des Wassers zu einem weiſslichen Pulver zerreiblich war. Die Analyse stimmte gut zu der Formel $C_3H_5 . SO_3Pb$. Die freie Säure wurde nicht in einer zur Analyse geeigneten Form erhalten.

Isobutylsulfosäure. Nach E. Mylius (1) liefert Isobutylsulfalkohol bei der Oxydation mit Salpetersäure von 1·30 spec. Gew. als Hauptproduct der Reaction *Isobutylsulfosäure* $C_4H_9\text{-}SO_2\text{-}OH$. Daneben entsteht eine geringe Menge eines Oeles, dessen Bildung schon Humann (2) beobachtete. Die Quantität desselben ist um so geringer, je weniger Sulfid der angewandte Sulfalkohol enthält, wonach dieses Oel aus jener Verunreinigung zu entstehen scheint. Die aus dem Bleisalz durch Schwefelwasserstoff abgeschiedene Isobutylsulfosäure hinterbleibt beim Verdampfen im Wasserbade als Syrup, der sich beim Stehen im Vacuum über Schwefelsäure in einen dünnen Krystallbrei verwandelt. Die Salze derselben sind in Wasser auſserordentlich löslich. Das *Silbersalz* $C_4H_9SO_3 . Ag$ bildet auch in Alkohol leicht lösliche Krystallschuppen von groſser Lichtbeständigkeit. Das *Baryumsalz* $(C_4H_9SO_3)_2Ba$ wird aus der concentrirten Lösung durch Alkohol als ein Brei von zarten weiſsen Nadeln ge-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 978. — (2) Jahresber. f. 1855, 613.

gefällt. Das *Bleisalz* konnte nicht in reinem Zustande erhalten werden, da sich stets basische Salze bildeten. Das *Kupfersalz* bildet meergrüne zarte Krystallschuppen.

C. Scheibler (1) hat die von Dessaignes (2) angezeigte Quercitschwefelsäure näher untersucht. Fein gepulverter Quercit $C_6H_{11}O_5$ wird mit concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade erwärmt. Nach der Verdünnung mit Wasser sättigt man mit kohlens. Baryum und erhält so das leicht lösliche Baryumsalz der Quercitschwefelsäure, das zu einem Syrup eintrocknet. Die aus dem Baryumsalze mittelst Schwefelsäure abgeschiedene Quercitschwefelsäure ist eine farblose, stark saure Flüssigkeit, deren Lösung ohne Zersetzung abgedampft werden kann. Das Baryum-, Calcium-, Zink-, Cadmium- und Kupfersalz trocknen zu firnifsartigen zersprungenen Massen ein. Erhitzt man die wässerige Lösung des Baryumsalzes im geschlossenen Rohr auf 120 bis 125°, so scheidet sich schwefels. Baryum aus und die Lösung enthält neben freier Schwefelsäure einen Zucker, der in kleinen glänzenden Nadeln oder Prismen krystallisirt. Derselbe ist kein Quercit, sondern möglicherweise identisch mit Mannit oder Dulcit. Quercitschwefelsäure.

Die von Barbaglia (3) in Bezug auf die Benzylsulfosäure gemachten Erfahrungen veranlafsten A. Kekulé und G. Barbaglia (4), die Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Sulfosäuren zu studiren. Nach Carius (5) werden alle Sulfosäuren von Phosphorsuperchlorid so zersetzt, wie es bei der Benzylsulfosäure beobachtet worden war. Kekulé hatte schon früher beobachtet, dafs die Aromatische Sulfosäuren. Sulfosäuren gegen Phosphorsuperchlorid.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 845. — (2) Jahresber. f. 1851, 51. — (3) Dieser Bericht S. 588. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 875. — (5) Jahresber. f. 1860, 421.

Sulfosäuren gegen Phosphorsuperchlorid.

Phenolparasulfosäure bei Behandlung ihres Kaliumsalzes mit Phosphorsuperchlorid schweflige Säure entweichen läfst und dafs bei Anwendung von viel Phosphorsuperchlorid Dichlorbenzol gebildet wird. Kekulé und Barbaglia wiederholten diesen Versuch mit dem *benzolsulfos. Kalium* und fanden, dafs mit der Menge des in Wirkung getretenen Phosphorchlorids die Menge des auftretenden Thionylchlorids und Monochlorbenzols zunimmt, während umgekehrt die Ausbeute an dem Chloride der Sulfosäure sich verringert. Hieraus ergiebt sich, dafs das Chlorid der Sulfosäure von Phosphorsuperchlorid unter Bildung von Monochlorbenzol, Thionylchlorid und Phosphoroxychlorid zerlegt wird und zwar nach folgender Gleichung :

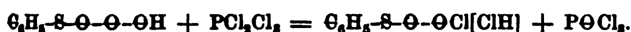


$$\mathrm{G_6H_5\text{-}S\Theta_2Cl + PCl_5 = G_6H_5Cl + S\Theta Cl_2 + P\Theta Cl_3}.$$

Versuche mit *phenolparasulfos. Kali* lieferten als Einwirkungsproducte schweflige Säure, Thionylchlorid, Phosphoroxychlorid und Dichlorbenzol vom Schmelzp. 53 bis 54°. Aus den höher siedenden Antheilen des Destillats konnte eine bei 264 bis 266° siedende Flüssigkeit gewonnen werden, welche in Wasser gelöst und eingedampft phenolartig riechende Krystalle lieferte. Die Krystalle ergaben bei der Analyse die Formel $\mathrm{P\Theta_4(G_6H_4Cl)H_2}$, welche Formel durch den Baryumgehalt des Salzes $\mathrm{P\Theta_4(G_6H_4Cl)Ba}$ bestätigt wurde. Hieraus geht hervor, dafs auch die Sulfogruppe der Phenolsulfosäure durch Phosphorsuperchlorid unter Bildung von Thionylchlorid zerlegt wird. Aus der Phenolsulfosäure $\mathrm{G_6H_4\langle^{S\Theta_3H}_{\Theta H}}$ wird zunächst das Sulfochlorid gebildet $\mathrm{G_6H_4\langle^{S\Theta_2Cl}_{\Theta H}}$. Die Sulfochloridgruppe erleidet Zersetzung und es entsteht Monochlorphenol $\mathrm{G_6H_4\langle^{Cl}_{\Theta H}}$, von welchem ein Theil dann Dichlorbenzol $\mathrm{G_6H_4\langle^{Cl}_{Cl}}$ erzeugt, während ein anderer Theil von dem Phosphoroxychlorid angegriffen den sauren Phosphorsäureäther des Monochlor-

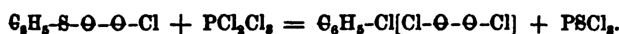
Sulfosäuren gegen Phosphorsuperchlorid.

phenols $C_6H_4\begin{cases}Cl\\ O\text{-}PO(OH)_2\end{cases}$ liefert. Die Zersetzung der Sulfochloride durch Phosphorsuperchlorid ist folgendermaſsen zu deuten. Bei der Bildung des Sulfochlorids aus einer Sulfosäure wird der an Wasserstoff gebundene Sauerstoff gegen Chlor ausgetauscht, z. B.:



$$C_6H_5\text{-}S\text{-}O\text{-}O\text{-}OH + PCl_3Cl_2 = C_6H_5\text{-}S\text{-}O\text{-}OCl[ClH] + POCl_3.$$

Da aus dem Chlorid der Sulfosäuren bei weiterer Einwirkung ein Chlorsubstitutionsproduct gebildet wird, so muſs man annehmen, es werde Schwefel gegen zwei Chloratome ausgetauscht:



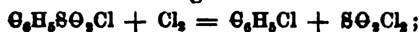
$$C_6H_5\text{-}S\text{-}O\text{-}O\text{-}Cl + PCl_3Cl_2 = C_6H_5\text{-}Cl[Cl\text{-}O\text{-}O\text{-}Cl] + PSCl_3.$$

Das noch unbekannte Chloroxyd Cl_2O_2 setzt sich dann mit dem Phosphorsulfochlorid in Thionylchlorid $SOCl_2$ und Phosphoroxychlorid um. — Einfacher glaubt diesen Vorgang A. Michaelis (1) erklären zu können. Das Sulfurylchlorid wird durch Phosphortrichlorid sofort reducirt, indem sich Thionylchlorid und Phosphoroxychlorid bilden:



$$SO_2Cl_2 + PCl_3 = SOCl_2 + POCl_3.$$

Ferner ist es nach einer Angabe von Otto und Ostrop (2) wahrscheinlich, daſs Benzolsulfochlorid durch Chlor im Sonnenlicht in Chlorbenzol und Sulfurylchlorid gespalten wird. Bei Temperaturen von 200 bis 210° ist der gröſste Theil des Phosphorsuperchlorids in Phosphortrichlorid und freies Chlor zerfallen, so daſs durch letzteres C_6H_5Cl und SO_2Cl_2 gebildet werden kann. Die Zersetzung würde also in den beiden Phasen erfolgen:



$$C_6H_5SO_2Cl + Cl_2 = C_6H_5Cl + SO_2Cl_2;$$



$$SO_2Cl_2 + PCl_3 = SOCl_2 + POCl_3.$$

Jodbenzolparasulfosäure.

In der Absicht, zu einem zweiatomigen Phenole zu gelangen, haben W. Körner und E. Paterno (3) schmel-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 929. — (2) In der im Jahresber. f. 1866, 570 [2] angeführten Abhandlung. — (3) Gazz. chim. ital. 1872, 448.

Jodbenzolparasulfosäure

zendes Kalihydrat auf die Jodbenzolparasulfosäure einwirken lassen. Sie geben bei dieser Gelegenheit eine nähere Beschreibung der genannten Säure. Beim Erwärmen von Jodbenzol vom Siedep. 190 bis 190·5^0 mit einer Mischung aus gleichen Theilen gewöhnlicher und rauchender Schwefelsäure auf dem Wasserbade entsteht eine Sulfosäure, welche beim Abkühlen in fast farblosen platten Nadeln auskrystallisirt. Die mit Bleicarbonat in der Wärme gesättigte wässerige Lösung giebt beim Abkühlen das Bleisalz, aus welchem nach mehrfachem Umkrystallisiren, Zersetzen mit Schwefelwasserstoff und Verdunsten im Exsiccator die freie Säure in farblosen Blättchen erhalten wird. Die Zerfliefslichkeit derselben erlaubt nicht, das Krystallwasser zu bestimmen. Das *Kaliumsalz* $C_6H_4J . SO_3K$ bildet leicht lösliche weifse Nadeln oder farblose Prismen. Das *Baryumsalz* $[C_6H_4J . SO_3]_2Ba$ wasserfreie Blättchen. Das *Bleisalz* $[C_6H_4J . SO_3]_2Pb$ feine weifse seideglänzende Nadeln, schwer in kaltem, leichter in heifsem Wasser löslich. Wird das Kaliumsalz mit dem doppelten Gewicht kaustischen Kali's in einer Silberschale geschmolzen, so entsteht *Resorcin*, das der mit Salzsäure angesäuerten Schmelze durch Aether entzogen und durch Umkrystallisiren aus Wasser rein erhalten werden kann. Die Quantität des so erhaltenen Resorcins ist nicht unbeträchtlich. In gröfserer Menge jedoch wird dasselbe bei gleicher Behandlung aus der Benzoldisulfosäure erhalten.

Benzylsulfosäure.

G. Barbaglia (1) hat die nach der Methode von Böhler (2) dargestellte Benzylsulfosäure genauer untersucht. Es war die Frage zu entscheiden, ob der Schwefelsäurerest sich in der dem Benzolkern anhängenden kohlenstoffhaltigen Seitenkette befindet $C_6H_5\text{-}CH_2\text{-}SO_3H$, oder ob durch eine complicirtere Reaction eine der drei möglichen Toluolsulfosäuren $C_6H_4\langle{}^{CH_3}_{SO_3H}$ erzeugt worden war.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 270. — (2) Jahresber. f. 1868, 609.

In zweiter Linie war zu ermitteln, ob der Schwefelsäurerest durch Schwefel oder durch Sauerstoff mit dem Kohlenstoffatome in Bindung steht. Die Bildung von α-Toluylsäure durch Kochen mit Kali aus einem flüchtigen Cyanid, welches bei der Destillation des benzylsulfos. Kali's mit Cyankalium erhalten wurde, beweist, dafs der Schwefelsäurerest in der an den Benzolkern angelagerten Seitenkette enthalten ist. Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf benzylsulfos. Kali entwich viel schweflige Säure und als Destillationsproduct wurde neben Phosphoroxychlorid und etwas Thionylchlorid hauptsächlich Benzylchlorid erhalten. Weder Sulfurylchlorid noch Phosphorsulfochlorid war gebildet worden. Hieraus schliefst Barbaglia, dafs der Rest $S\Theta_3H$ nicht durch Vermittelung des Schwefels mit dem Kohlenstoff zusammenhängt, da man sonst die Bildung von Benzylsulfochlorid Θ_6H_5-ΘH_2-$S\Theta$-ΘCl hätte erwarten sollen. Der Benzylsulfosäure kommt mithin eine der beiden folgenden Formeln zu : Θ_6H_5-ΘH_2-Θ-S-Θ-ΘH oder Θ_6H_5-CH_2-Θ-Θ-S-ΘH. Eine dritte mögliche Formel Θ_6H_5-ΘH_2-Θ-Θ-Θ-SH ist deshalb unwahrscheinlich, weil bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid Phosphorsulfochlorid sich nicht bildet. Es darf nun geschlossen werden, dafs die sog. Benzylsulfosäure keine wahre Sulfosäure, sondern einer der zwei möglichen sauren Benzyläther der schwefligen Säure ist, und ferner, dafs die Constitution der schwefligs. Salze nicht durch die Formel K-S-Θ-Θ-ΘK, sondern durch K-Θ-S-Θ-ΘK ausgedrückt wird. Im Anschlufs an diese Untersuchung hat Barbaglia (1) die Benzylsulfosäure durch Oxydation der Schwefelverbindungen des Benzyls darzustellen gesucht. Benzylsulfhydrat wurde durch Einwirkung von Brom auf die ätherische Lösung in das krystallisirbare Benzyldisulfid umgewandelt und letzteres mit Salpetersäure oxydirt. Neben

Benzylsulfosäure.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 687.

Benzylsulfosäure. etwas Benzoësäure entstand viel Benzaldehyd, der mit Wasserdampf abdestillirt wurde. Der Rückstand mit Kaliumcarbonat neutralisirt, getrocknet und mit Alkohol ausgezogen lieferte gelbliche Blättchen, welche in allen Eigenschaften mit dem aus Benzylchlorid und schwefligs. Kali dargestellten benzylsulfos. Kali übereinstimmten. Versuche, das Benzylsulfocyanat, welches leicht erhalten wird durch Erhitzen von Benzylchlorid mit einer alkoholischen Lösung von Sulfocyankalium, zur Darstellung der Benzylsulfosäure zu verwenden, gaben negative Resultate.

Monochlortoluolsulfosäuren. Erhitzt man, nach G. Vogt und A. Henninger (1), Monochlortoluol vom Siedep. 157 bis 159° (erhalten durch Einleiten von Chlor in mit etwas Jod versetztes Toluol) mit dem 2 bis 3fachen Gewicht gewöhnlicher Schwefelsäure einige Stunden lang im Wasserbade, so entstehen zwei Monochlortoluolsulfosäuren („acides chlorocrésylsulfureux"), welche durch Ueberführung (2) in die Baryumsalze und Umkrystallisiren der letzteren von einander getrennt werden können. Die *α-Monochlortoluolsulfosäure* bildet zerfließliche Nadeln. Das *α-Baryumsalz* $(C_7H_6Cl . SO_3)_2Ba + 2H_2O$ bildet rhombische, zu kleinen sehr charakteristischen Gruppen vereinigte perlmutterglänzende Blätter, die bei 180° ihr Krystallwasser verlieren. Es löst sich in etwa 175 Theilen Wasser von 16·5°. Das *α-Cadmiumsalz* $(C_7H_6Cl . SO_3)_2Cd + 2H_2O$ krystallisirt in platten Nadeln, welche leicht in Wasser und in Alkohol löslich sind. Das *α-Kaliumsalz* $C_7H_6Cl . SO_3K + \frac{1}{2} H_2O$ bildet perlmutterglänzende, in Wasser ziemlich lösliche Blättchen. Es liefert beim Schmelzen mit Aetzkali Orcin (3). Das *β-monochlortoluolsulfos. Baryum* $(C_7H_6Cl . SO_3)_2Ba + 1\frac{1}{2} H_2O$ scheidet sich in Krystallkörnern aus, die oft warzenförmig

(1) Ann. chim. phys. [4] **27**, 180; Bull. soc. chim. [2] **17**, 543; Compt. rend. **74**, 1107; Ann. Chem. Pharm. **165**, 362; Chem. Centr. 1872, 554. — (2) Man neutralisirt zuerst die freie Schwefelsäure mit kohlens. Baryum, darauf die Sulfosäuren mit Barytwasser. — (3) Dieser Bericht S. 410.

gruppirt sind. Es konnte nicht ganz frei von dem α-Salz erhalten werden. 1 Theil löst sich bei 16·2° in 51·5 Theilen Wasser. Bei einer Darstellung der Baryumsalze wurde in kleiner Menge ein dem α-Baryumsalz gleichendes Salz erhalten, das aber nur 1 Mol. Wasser enthielt. — Vogt und Henninger haben ferner durch Kochen einer concentrirten Lösung von neutralem schwefligs. Kalium mit Monochlorbenzylchlorid, welches durch Behandlung des bei 157 bis 159° siedenden Gemenges isomerer Monochlortoluole mit Chlor dargestellt war, ein Gemenge der Kaliumsalze zweier *Monochlorbenzylsulfosäuren* C_6H_4Cl-CH_2-SO_3H (1) erhalten. Dieses Gemenge lieferte beim Schmelzen mit Aetzkali Salicylsäure und Paraoxybenzoësäure. Beim Kochen des Monochlorbenzylchlorids mit der Lösung des schwefligs. Kaliums entsteht noch ein in Wasser unlöslicher, beim Erkalten erstarrender Körper. Wird derselbe mit Wasser und kaltem Aether gewaschen und aus heifsem Alkohol umkrystallisirt, so erhält man kleine weifse, bei 167° schmelzende Nadeln, welche die Zusammensetzung $(C_7H_6Cl)_2SO_2$ besitzen. Vogt und Henninger nennen diese Verbindung *gechlortes Benzylosulfid*. Die Mutterlaugen der Krystalle enthalten zwei Substanzen, von denen die eine bei 149°, die andere bei 185° schmilzt. Beide besitzen dieselbe Zusammensetzung wie der bei 167° schmelzende Körper. Vielleicht ist letzterer nur ein Gemenge von jenen beiden. Benzylchlorid liefert beim Kochen mit einer Lösung von schwefligs. Kalium das analoge *Benzylosulfid* $(C_7H_7)_2SO_2$. Es bildet platte, bei 150° schmelzende Nadeln, welche in Wasser unlöslich und in Alkohol wenig löslich sind. Das Kaliumsalz der *Benzylsulfosäure* C_6H_5-CH_2-SO_3K (1) giebt beim Schmelzen mit Kali Benzoësäure.

Monochlorbenzylsulfosäure.

H. Hübner und G. Retschy (2) untersuchten die bei

Bromtoluolsulfosäuren.

(1) Vgl. Böhler, Jahresber. f. 1868, 609. — (2) Zeitschr. Chem. 1871, 618.

Bromtoluolsulfosäuren. Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf krystallisirtes und flüssiges Bromtoluol (1) entstehenden Bromtoluolsulfosäuren. — *Bromtoluolsulfosäuren aus krystallisirtem Parabromtoluol.* Beim Lösen von reinem Parabromtoluol in rauchender Schwefelsäure (3 bis 4 Vol.) unter Umschütteln und unter Erwärmen auf höchstens 80° entstehen nicht drei verschiedene Bromtoluolsulfosäuren, wie Hübner und Post (2) früher angaben, sondern in Uebereinstimmung mit der Theorie nur zwei isomere Sulfosäuren, welche sich durch Umkrystallisiren ihrer Baryumsalze von einander trennen lassen. I. *α-Reihe* (früher γ-Reihe genannt): *α-Parabromtoluolsulfos. Baryum* $(C_7H_6 . Br . SO_3)_2Ba + 7 H_2O$ bildet stets lange wohl ausgebildete Nadeln, welche der Mutterlauge entnommen *nicht* undurchsichtig werden, wie früher angegeben worden ist; sie bleiben im Sonnenlicht durchsichtig. Das *α-Bleisalz* $(C_7H_6 . Br . SO_3)_2Pb + 3 H_2O$ scheidet sich anfangs in langen spiefsigen Nadeln aus. Nach wiederholtem Umkrystallisiren wird es beim langsamen Verdunsten der Lösung in schön ausgebildeten Krystallen erhalten. Diese bilden hellgelb gefärbte, ziemlich derbe rhombische Täfelchen, welche sich gliedartig aneinanderreihen. Sie zeigten selbst bei längerem Liegen über Schwefelsäure einen unveränderten Glanz der Krystallflächen. Das *α-Strontiumsalz* $(C_7H_6 . Br . SO_3)_2Sr + 7 H_2O$ bildet kleine Krystalle, die aus zwei vierseitigen nicht regulären Pyramiden bestehen und ziemlich hart und derb sind. Das aus dem *α-Parabromtoluolsulfosäurechlorid* $C_7H_6 . Br . SO_2Cl$ dargestellte *Amid* $C_7H_6 . Br(SO_2 . NH_2)$ krystallisirt in völlig farblosen, fast zolllangen zarten seideglänzenden Nadeln. Die einzelnen Krystallgruppen zeigen ganz das Aussehen eines federförmig getheilten Palmblattes. Es ist schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heifsem

(1) Bezüglich der Reindarstellung der zu diesen Versuchen verwandten Bromtoluole vgl. S. 363. — (2) Jahresber. f. 1870, 745.

Wasser. In Alkohol und in Aether löst es sich leicht. Schmelzp. 151 bis 152°. II. *β-Reihe.* : Das *β-Parabromtoluolsulfos. Baryum* $(C_7H_6 . Br . SO_3)_2Ba + H_2O$ krystallisirt bei monatelangem Stehen aus der kalten gesättigten Lösung äußerst langsam in harten derben wetzsteinähnlichen Krystallen, die aus dicken rhombischen rosettenförmig vereinigten Tafeln zu bestehen scheinen. Aus der heißen Lösung scheidet sich das Salz als anscheinend amorphe Masse ab. Wird dieses Mehl wieder in einer größeren Menge Wasser gelöst, so erhält man es in glänzenden Blättern krystallisirt. Die Blättchen werden bei langsamer Abkühlung ihrer Mutterlauge oftmals außerordentlich groß und scheinen rhombische Tafeln zu sein; sie sind sehr zart und biegsam und getrocknet silberglänzend. 1 Theil dieses Salzes erfordert 186 Theile Wasser von 8° zur Lösung. Das *β-Bleisalz* $(C_7H_6 . Br . SO_3)_2Pb + 3 H_2O$ scheidet sich bei mehrstündigem Stehen der kalten Lösung allmälig in kleinen sternförmig vereinigten Nadeln ab, die, einmal entstanden, rasch zu baumartigen Gebilden wachsen. Bei starker Kälte erfolgt die Ausscheidung des Salzes sehr schnell und zwar in feinen zarten, zu größeren Haufen vereinigten Nadeln. Die Krystalle besitzen Atlasglanz, verlieren aber schon beim Liegen an der Luft rasch einen Theil ihres Krystallwassers und werden matt. Das *β-Calciumsalz* $(C_7H_6 . Br . SO_3)_2Ca + 4 H_2O$ krystallisirt in dünnen Blättern. Einzelne besonders gut ausgebildete Krystalle erscheinen als derbe dreieckige verwachsene Tafeln mit abgestumpften Ecken. Das Salz ist ziemlich hart und glänzend; über Schwefelsäure verliert es in kurzer Zeit einen Theil seines Krystallwassers und wird matt. Das *β-Parabromtoluolsulfosäureamid* $C_7H_7 . Br(SO_2 . NH_2)$ schmilzt bei 166 bis 167° und krystallisirt aus Wasser in langen glänzenden feinen Nadeln (1). — *Bromtoluolsulfosäure aus flüssigem Orthobrom-*

Bromtoluolsulfosäuren.

(1) Hübner und Retschy erhielten einmal ein Baryumsalz, dessen Analyse Sie zur Annahme führte, daſs es *wasserfrei* sei. Da es aber

Bromtoluolsulfosäuren. *toluol.* Reines flüssiges Bromtoluol wurde durch Schütteln und vorsichtiges Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure in die Sulfosäure und diese in das Baryumsalz übergeführt. Das so erhaltene *orthobromtoluolsulfosaure Baryum* $(C_7H_6 . Br . SO_3)_2Ba + 2 H_2O$ krystallisirt in grofsen zarten langgestreckten Tafeln; in der Mutterlauge desselben konnten keine anderen isomeren Salze aufgefunden werden. 1 Theil Baryumsalz löst sich bei 17° in 253 Theilen Wasser. Das *Kaliumsalz* $C_7H_6 . Br . SO_3K + {}^1/_2 H_2O$ bildet in Wasser ziemlich leicht lösliche kleine dicke weifse Nadeln, welche ziemlich hart sind. Das *Natriumsalz* $C_7H_6 . Br . SO_3Na + {}^1/_2 H_2O$ krystallisirt in grofsen derben rhomboidalen Tafeln mit abgestumpften Kanten und ist leicht löslich in Wasser. Das *Calciumsalz* $(C_7H_6 . Br . SO_3)_2Ca$ krystallisirt nur äufserst langsam aus eingedampfter Lösung in derben rhombischen, durch Abstumpfung der spitzen Ecken sechsseitigen Tafeln, die mit den Kanten aneinander gewachsen sind. Es besitzt einen aufserordentlichen Glanz, ist wasserfrei und bleibt selbst nach sechsstündigem Erhitzen auf 185° völlig klar und durchsichtig. In Wasser ist es leicht löslich. Das *Bleisalz* $(C_7H_6 . Br . SO_3)_2Pb + 2 H_2O$ bildet zu Büscheln verwachsene lange schmale Tafeln und ist viel löslicher als das Baryumsalz. Die Orthobromtoluolsulfosäure liefert bei Oxydation mit Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure *Orthobromsulfobenzoësäure* (s. u.). — Durch besondere Versuche haben sich Hübner und Retschy überzeugt, dafs β-Parabromtoluolsulfosäure beim Erhitzen auf 185° keine Umlagerung im Molekül erfährt. Da Hübner und

in seiner Gestalt von dem angeführten β-Baryumsalz nicht zu unterscheiden war, es trotz vieler Bemühungen nicht wieder erhalten werden konnte und ein aus seiner Säure dargestelltes Calciumsalz genau den Wassergehalt des β-Calciumsalzes zeigte, so nehmen Sie an, es sei bei der Wasserbestimmung ein Irrthum vorgekommen, beschreiben aber dieses Baryumsalz sowie daraus erhaltenes Calciumsalz, Bleisalz und Amid.

Retschy bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf Bromtoluol jede Erhitzung bis gegen 100° vermieden und sich die untersuchten Sulfosäuren sehr beständig zeigten, so nehmen Sie an, dafs, allgemein wie in diesem Fall, die Wärme bis gegen 100° isomere Umlagerungen der Bromtoluolsulfosäuren nicht hervorruft. — Die genannten Bromtoluolsulfosäuren sind isomer mit den von Wroblevsky (1) dargestellten. Man kennt demnach die folgenden Reihen : Bromtoluolsulfosäuren.

Parabromtoluol Kryst., Schmelzp. 28·5°. Siedep. 185·2°		*Metabromtoluol* aus Acetbromtoluidin flüssig, Siedep. 182° (Wroblevsky)			*Orthobromtoluol* aus Brom und Toluol flüssig, Siedep. 181°
$(C_6H_3 . CH_3 . Br . SO_3) = A.$					
α-Reihe	β-Reihe	α-Reihe	β-Reihe	γ-Reihe	α-Reihe
$A_2 . Ba + 7 H_2O$	$A_2 . Ba + H_2O$	$A_2 . Ba + H_2O$	$A_2 . Ba + {}^1/_2 H_2O$	$A_2 . Ba + 2^1/_2 H_2O$	$A_2 . Ba + 2 H_2O$
$A_2 . Pb + 3 H_2O$	$A_2 . Pb + 3 H_2O$	—	$A_2 . Pb + 3 H_2O$	—	$A_2 . Pb + 2 H_2O$
$A_2 . Sr + 7 H_2O$	—	—	—	—	—
	$A_2 . Ca + 4 H_2O$	—	$A_2 . Ca + 2^1/_2 H_2O$	—	$A_2 . Ca$
Bromtoluolsulfosäureamide $C_6H_3 . CH_3 . Br . SO_2 . NH_2$					
Schmelzp. 151·5°	Schmelzp. 166·5	—			Schmelzp. 133·5
Brombenzoësäuren $C_6H_4Br . CO_2H$					
Schmelzp. 251°		Schmelzp. 155°			Schmelzp. 137°

(1) Jahresber. f. 1871, 673. Es möge bei dieser Gelegenheit erwähnt werden, dafs die von Wroblevsky in dieser Abhandlung gegebenen Formeln der meisten Salze später (Zeitschr. Chem. 1871, 763) berichtigt wurden. Danach ist der Krystallwassergehalt des Baryum- und Calciumsalzes der β-Säure, des Baryumsalzes der γ-Säure, und des Baryum- und Calciumsalzes der nitrirten β-Orthobromtoluolmetasulfosäure halb so grofs als dort angegeben.

Bromtoluolsulfosäuren.

Dmochowsky (1) giebt an, durch Lösen von reinem flüssigem Bromtoluol (2) in rauchender Schwefelsäure zwei Sulfosäuren erhalten zu haben, was mit den oben angeführten Beobachtungen von Hübner und Retschy nicht übereinstimmt. Nach Dmochowsky ist das Baryumsalz der einen Säure $(C_7H_6BrSO_3)_2Ba + 2H_2O$ in Wasser schwer löslich und krystallisirt in Blättchen; das andere Salz ist leicht löslich und wasserfrei. Um die Stellung der Sulfogruppe in diesen Säuren zu bestimmen, wurden dieselben mit Natriumamalgam behandelt und die entbromten Säuren mit Aetznatron geschmolzen. Aus beiden wurde dabei Salicylsäure erhalten. Beim Schmelzen der Bromsulfosäuren mit Kali wurde aus beiden ebenfalls nur Salicylsäure erhalten.

Toluoldisulfosäure.

C. Senhofer (3) hat eine Toluoldisulfosäure dargestellt. 10 g Toluol mit dem 5fachen Gewicht eines Gemisches aus 1 Th. wasserfreier Phosphorsäure und 2 Th. Vitriolöl werden in starken Glasröhren eingeschlossen. Nach dem Mischen des Inhalts der Röhren, wobei bedeutende Temperaturerhöhung stattfindet, werden dieselben 4 bis 5 Stunden lang auf 230° erhitzt. Beim Oeffnen entweicht unter starkem Druck die Hauptmenge der schwefligen Säure. Die zurückbleibende braune Masse wird in Wasser gelöst und bis zur neutralen Reaction mit Baryumcarbonat versetzt. Das Filtrat giebt mit Alkohol einen weifsen krystallinischen Niederschlag, der nach mehrfachem Lösen in Wasser und Abscheiden durch Alkohol amorph zu sein scheint. Er ist das *Baryumsalz einer Toluoldisulfosäure* und hat lufttrocken die Zusammensetzung $C_6H_3\begin{cases}CH_3\\SO_3\\SO_3\end{cases}Ba$ $+ 3^1/_2 H_2O$. Das *Kaliumsalz* wurde erhalten, als das Filtrat

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 333 (Corresp.). — (2) Bezüglich der von Dmochowsky befolgten Methode der Reindarstellung desselben vgl. diesen Bericht S. 364. — (3) Ann. Chem. Pharm. 164, 126.

von dem durch Kalkmilch in dem verdünnten Röhreninhalte entstandenen Niederschlag vorsichtig mit Kaliumcarbonat versetzt wurde. Aus dem Filtrat scheiden sich beim Einengen undeutliche Krystallmassen aus. Durch Abpressen und Umkrystallisiren derselben erhält man kurze wohlausgebildete Prismen von der Zusammensetzung $C_7H_6S_2O_6K_2 + H_2O$. Das Salz wird an der Luft durch Verlust von Krystallwasser opak und ist in starkem Alkohol löslich. Die freie Säure vollkommen rein aus dem Kaliumsalze abzuscheiden, gelang nicht; die aus dem Barymsalze abgeschiedene Säure wurde im Vacuum dickflüssig und nach längerer Zeit bildeten sich weiche mikroskopische nadelförmige Krystalle. Beim Abdampfen auf dem Wasserbade wurde sie zersetzt. Das *Silbersalz* $C_7H_6S_2O_6Ag_2 + 2H_2O$ bildet gelbe Krystallansätze, die sich am Lichte schwärzen und entsteht beim Erwärmen der Lösung der freien Säure mit Silberoxyd. Das *Cadmiumsalz* ist eine gummiartige leicht lösliche Masse, das *Ammoniumsalz,* durch Neutralisiren der freien Säure mit Ammoniak erhalten, bildet leicht lösliche Krystallnadeln. — Erhitzt man das gereinigte Kaliumsalz unter Zusatz von etwas Wasser mit einem Ueberschufs von Aetzkali, säuert die Lösung der Schmelze mit Schwefelsäure an und schüttelt mit Aether, so nimmt derselbe zwei Körper auf, von welchen der eine durch kohlensaures Natrium gelöst wird und beim Abscheiden aus der alkalischen Lösung sich als *Salicylsäure* erweist. In der ätherischen Lösung bleibt nach der Behandlung mit Natriumcarbonat ein Körper zurück, der, durch Zersetzen des unlöslichen Niederschlages, den er mit basischem Bleiacetat giebt, gereinigt eine strahlige krystallinische Masse vom Schmelzp. 87° und vom Siedep. 260° darstellt. Die wässerige Lösung, erst syrupös, erstarrt bald rasch durch die ganze Masse. Bei 100° getrocknet hat der Körper die Zusammensetzung $C_7H_8O_2$. Er krystallisirt mit Krystallwasser, eine genaue Bestimmung desselben ist jedoch sehr schwierig auszuführen. Die Substanz, in ihrer Zusammensetzung mit dem

Toluoldisulfosäure.

Toluoldisulfosäure. Orcin identisch, weicht doch in ihren Reactionen bedeutend von demselben ab. Sie verändert an der Luft die Farbe nicht, giebt mit Eisenchlorid eine braungrüne Färbung, mit ammoniakalischer Silberlösung in der Kälte einen schwarzen Niederschlag, wird mit Chlorkalk roth und allmälig gelb und mit Ammoniak an feuchter Luft bräunlich, beim Versetzen mit Essigsäure wieder farblos. Sie krystallisirt mit 1 Mol. Wasser und weicht auch im Schmelz- und Siedepunkt vom Orcin ab. Senhofer nennt diesen Körper *Isorcin;* er schmeckt süfs, aber nicht ekelerregend und löst sich in Wasser, Alkohol und Aether. Die Ausbeute an rohem Isorcin beträgt nur 12 Proc. der theoretischen und ebensoviel wurde an Salicylsäure erhalten. — Schmilzt man toluoldisulfos. Kalium mit dem doppelten Gewicht ameisens. Natriums, so nimmt Aether aus der angesäuerten Lösung der Schmelze eine braun gefärbte Substanz auf, die durch Darstellung ihres Baryumsalzes, Kochen mit Thierkohle, Ausfällen mit Salzsäure und Umkrystallisiren gereinigt eine in mikroskopischen Nadeln krystallisirende Säure darstellt, deren Zusammensetzung $C_9H_8O_4$ derjenigen der Uvitinsäure, Isuvitinsäure und Xylidinsäure entspricht. Sie ist schwer löslich in heifsem, fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Bei 280 bis 282° fängt sie an zu sintern, bei 310° wird sie weich und erst bei 315° erscheint sie vollkommen geschmolzen. Sie sublimirt in blafsgelben Nadeln ohne Abspaltung von Kohlensäure. Die Verschiedenheit, welche diese Säure im Vergleich mit Uvitin- und Xylidinsäure zeigt (1), veranlassen Senhofer, ihr den Namen *Isoxylidinsäure* beizulegen. Das *Baryumsalz* $C_9H_6BaO_4 + 2H_2O$, durch Kochen der wässerigen Lösung der Säure mit Baryumcarbonat erhalten, ist eine undeutlich krystallinische gelbliche Masse. Das *Silbersalz* $C_9H_6Ag_2O_4$, durch Fällen des neutralen

(1) In der Abhandlung in einer Tabelle zusammengestellt.

Ammoniumsalzes mit Silbernitrat erhalten, ist ein flockiger amorpher Niederschlag. *Kupfersalz*, hellgrüner amorpher in Wasser unlöslicher Niederschlag. *Bleisalz*, weifse amorphe Masse, unlöslich in Wasser. *Zinksalz*, weifs amorph, in Ammoniak löslich. Toluoldisulfosäure.

C. W. Blomstrand (1) berichtet über eine von P. Hakansson ausgeführte Untersuchung über Toluoldisulfosäuren (2). Bei dem Erhitzen der Toluolmonosulfosäure mit rauchender Schwefelsäure auf etwa 160° bilden sich zwei isomere Disulfosäuren, die α-Säure, die schon früher beschriebene, in gröfserer Menge, die β-Säure in geringerer. Wie eine tabellarische Zusammenstellung der Eigenschaften dieser beiden Säuren und ihrer Salze zeigt, ist keine identisch mit der Disulfosäure Senhofer's, welche Blomstrand mit γ bezeichnet. Folgendes sind die Hauptunterschiede der α- und β-Säure. Das α-*Chlorid* krystallisirt aus Aether in grofsen vierseitigen Prismen, schmilzt bei 51 bis 52°. Das β-*Chlorid*, in Aether schwerer löslich, schmilzt bei 94°. Das *Amid* der α-Säure krystallisirt in langen dünnen Prismen, löslich in warmem Wasser, schmilzt bei 186°, das β-*Amid*, weniger löslich, schmilzt bei 216°. Aus der α-Säure wurde durch Kochen des Chlorids mit schwefligs. Alkali die noch nicht näher untersuchte *Toluoldisulfinsäure* $C_7H_6(\Theta S\Theta H)_2$ dargestellt. Aus der α-Säure wurde beim Schmelzen mit Kali neben Salicylsäure und geringen Spuren von Paraoxybenzoësäure ein orcinähnlicher Körper α-*Isorcin* erhalten, der in seinem Verhalten sowohl vom Orcin, als vom γ-Isorcin Senhofer's abweicht. Durch Schmelzen mit ameisens. Natrium wurde aus der α-Säure eine Dicarbonsäure dargestellt, welche schwer lösliche weifse Flocken bildet und vor 270° Anzeichen von Schmelzung zeigt.

H. Rose (3) hat Seine Untersuchungen über Sulfo- Mesitylensulfosäuren.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 1084. — (2) Jahresber. f. 1871, 676. — (3) Ann. Chem. Pharm. 164, 53.

säuren des Mesitylens im Zusammenhange veröffentlicht, ohne Seinen (1) früheren Angaben wesentlich Neues hinzuzufügen.

Diphenylmethandisulfosäure.

Diphenylmethandisulfosäure $C_{13}H_{10}(SO_3H)_2$ bildet sich, nach W. H. Doer (2), bei Behandlung des Diphenylmethans mit einem starken Ueberschufs von rauchender Schwefelsäure auf dem Wasserbade (3). Sie krystallisirt aus Wasser in kleinen zerfliefslichen Blättchen, aus Alkohol in baumförmig gruppirten Nädelchen; in Aether ist sie unlöslich. Schmelzp. 59°. Das *Kaliumsalz* $C_{13}H_{10}(SO_3K)_2 + H_2O$ krystallisirt aus verdünntem Alkohol in kleinen farblosen glänzenden Prismen. Das *Baryumsalz* $C_{13}H_{10}(SO_3)_2 \cdot Ba$ ist leicht löslich in Wasser und krystallisirt daraus in sehr kleinen weifsen Schüppchen, welche in Alkohol unlöslich sind. Das *Kupfersalz* $C_{13}H_{10}(SO_3)_2Cu$ krystallisirt aus verdünntem Alkohol in kleinen grünschimmernden Blättchen, welche in Wasser mit saftgrüner Farbe löslich sind.

Benzyltoluoldisulfosäure.

Milne (4) hat eine Benzyltoluoldisulfosäure dargestellt. In warmer rauchender Schwefelsäure löst sich Benzyltoluol unter Bildung von wenigstens zwei Sulfosäuren auf, von denen die eine, deren neutrales Kaliumsalz in Alkohol fast unlöslich ist, in der Weise rein erhalten werden kann, dafs man die concentrirte wässerige Lösung der Kaliumsalze mit Alkohol versetzt, das niederfallende Kaliumsalz aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und daraus die freie Säure darstellt. Die Benzyltoluoldisulfosäure $C_{14}H_{12}(S_2OH)_2$ ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Beim

(1) Jahresber. f. 1870, 750; f. 1871, 677. — (2) In der S. 372 angeführten Abhandlung. — (3) Die klare Lösung wurde in viel Wasser gegossen und die überschüssige Schwefelsäure mit Kreide neutralisirt. Der gelöste Gyps wurde dann mit Barythydrat zersetzt, der freie Kalk und Baryt mit Kohlensäure gefällt, das Filtrat mit kohlens. Kalium genau zersetzt und die darauf stark eingedampfte Lösung mit absolutem Alkohol vermischt, wodurch eine Ausfällung des Kaliumsalzes bewirkt wurde. — (4) In der S. 374 angeführten Abhandlung.

Verdampfen der Lösungen hinterbleibt sie als krystallinische, aus langen farblosen Nadeln bestehende Masse, welche bei 38° schmilzt. Das *Kaliumsalz* $C_{14}H_{12}(SO_3K)_2 + 3^1/_2 H_2O$ scheidet sich aus heifsem verdünntem Alkohol in weifsen glänzenden concentrisch gruppirten Blättern oder in Warzen aus, die aus breiten glänzenden Nadeln zusammengesetzt sind. In Wasser ist es sehr leicht löslich. Das *Baryumsalz* $C_{14}H_{12}(SO_3)_2Ba + 8^1/_2 H_2O$ scheidet sich aus der wässerigen Lösung auf Zusatz von Alkohol in körnigen krystallinischen Krusten ab. Einmal abgeschieden wird es von Wasser nur langsam und schwierig wieder gelöst. Das *Kupfersalz* $C_{14}H_{12}(SO_3)_2Cu + 4^1/_2 H_2O$ krystallisirt aus der heifsen concentrirten Lösung in kleinen blaugrünen Blättern, die an der Luft etwas verwittern. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt es ähnlich wie aus Wasser. Das *Bleisalz* krystallisirt in gehäuften prismatischen Krystallen, die in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heifsem viel leichter löslich sind. In absolutem Alkohol löst es sich nicht, in verdünntem sehr wenig. Benzyltoluoldisulfosäure.

Ch. Mayer (1) hat die Anthracendisulfosäure im reinen Zustande darzustellen gesucht. Durch Digeriren von sorgfältig gereinigtem Anthracen mit dem vierfachen Gewicht concentrirter Schwefelsäure wurde eine schwarzbraune zerfliefsliche Masse erhalten. Aus der Lösung des unreinen Baryumsalzes schlug essigs. Blei den gröfsten Theil der Verunreinigungen nieder und nach Entfernung des überschüssig zugesetzten Bleisalzes durch Schwefelwasserstoff konnte das *Baryumsalz* in glänzenden gelbbraunen Schuppen erhalten werden, die in kaltem Wasser schwer, in heifsem leichter löslich waren. Das *Natriumsalz* bildet kleine gelbe Nadeln, ist leicht löslich und selbst hygroskopisch. Die dargestellten Salze zahlreicher anderer Basen zeigten keine charakteristischen Eigenthümlichkeiten. Die freie Anthracendisulfosäure.

(1) Monit. scientif. [3] 3, 260.

Säure, aus dem Baryumsalz mit Schwefelsäure erhalten, krystallisirt in gelbrothen glänzenden Schuppen.

Phenolsulfo-säure.

Ueber die Eigenschaften der Phenolsulfosäure hat A. B. Prescott (1) eingehendere Studien gemacht. Die vortheilhafteste Darstellung der Säure geschieht, indem gleiche Theile reines Phenol und reine concentrirte Schwefelsäure $^1/_2$ Stunde lang auf 150° erhitzt werden. Das abgekühlte Gemisch gesteht nach Verlauf von 4 Tagen zu 4 Fünftel seiner Menge zu einer zusammenhängenden krystallinischen Masse. Bei dieser Darstellungsweise entgingen nur etwa 5·4 Proc. Schwefelsäure und 12 Proc. Phenol der Vereinigung. Durch Wasser kann das überschüssige Phenol von der entstandenen Sulfosäure nicht getrennt werden, wohl aber durch anhaltendes Waschen mit Aether oder durch Krystallisation der phenolsulfos. Salze aus alkoholischer Lösung. Die Weinfarbe der rohen Phenolsulfosäure und der aus derselben dargestellten Salze, die um so tiefer ist, je höher die Temperatur bei der Darstellung der Säure war, rührt von einer färbenden Substanz her, welche der flüssigen Säure durch Waschen mit Aether entzogen werden kann. Beim Verdunsten hinterläfst der Aether eine dicke ölige blutrothe Substanz von schwach saurer Reaction, wenig bemerkbarem Geruch, löslich in Alkohol und unlöslich in Wasser. Um reine Salze der Sulfosäure zu erhalten, wendet man am besten die von überschüssiger Schwefelsäure und Phenol befreite Säure an. Die Säure ist löslich in Alkohol, unlöslich in Aether und Chloroform, ihre Salze sind spärlich in kaltem, reichlicher in heifsem Alkohol löslich, unlöslich in Aether. Eine wässerige Lösung, welche 2 bis 5 Proc. Phenolsulfosäure enthält, coagulirt schnell Eiweifs. Durch vergleichende Versuche wurde die antiseptische Wirkung der Säure festgestellt. Eine wässerige Lösung der Säure von oben erwähnter Concentration scheidet in Berühru

(1) Chem. News 26, 269.

mit thierischer Substanz nur äufserst geringe Mengen von Schwefelsäure ab. Die phenolsulfosaure Salze verhindern zwar nicht die Zersetzung thierischer Substanz, doch verzögern sie den Procefs, in dessen Verlauf sie selbst in schwefelsaures Salz, Schwefelsäure und Phenol zerfallen. Selbst bei langem Kochen der verdünnten Lösung erleiden die Phenolsulfosäure und ihre Salze nur sehr geringe Zersetzung. Bei der Temperatur des Siedepunktes des Phenols beginnt die Zersetzung der Säure und es destillirt einige Zeit lang reines Phenol, sobald die Temperatur höher steigt, treten schweflige Säure und unbestimmte Zersetzungsproducte auf. Phenoläther konnte hierbei nicht erhalten werden. Die Analyse des *Barymsalzes* bestätigte die Formel $(C_6H_4 . \Theta H . S\Theta_3)_2Ba$. Der schärfste Nachweis der Phenolsulfosäure ist die Bildung von Pikrinsäure und deren Salzen bei Einwirkung starker Salpetersäure. 1 Th. phenolsulfos. Salz in 50000 Th. Wasser mit Salpetersäure gekocht und mit kohlens. Kalium neutralisirt verursachte in einer 1 Zoll dicken Schicht betrachtet deutlich eine gelbe Färbung. Phenolsulfosäure.

J. Post (1) hat eine von der bisher bekannten (2) verschiedene Nitrophenolsulfosäure erhalten. Das bei 110° schmelzende Orthonitrophenol wurde nach und nach unter Abkühlung in rauchende Schwefelsäure eingetragen, da, wie bemerkt wurde, neben anderen humusartigen Spaltungsproducten sich Blausäure bildet, wenn die Erwärmung zu stark ist. Aus der durch Marmor von der überschüssigen Schwefelsäure befreiten Lösung der Säure wurde das *Calciumsalz* in kurzen biegsamen Nadeln von gelber Farbe erhalten. Das Salz zeigt sich stark elektrisch, wird beim Erhitzen ziegelroth und nimmt beim Abkühlen die ursprüngliche Farbe wieder an. Kalk- und Wasserbestimmung Nitrophenolsulfosäure.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 852. — (2) Jahresber. f. 1867, 638; f. 1868, 601; f. 1869, 440.

Nitrophenolsulfosäure.

führen zur Formel $C_6H_3\left\{\begin{matrix}N\Theta_2\\ \Theta\\ S\Theta_2\Theta\end{matrix}\right\}Ca + 2^1/_2\,H_2\Theta$. Aus den Mutterlaugen dieses Calciumsalzes krystallisiren schöne rothe biegsame Nadeln von Nitrophenolcalcium. Das sehr schwer lösliche *Baryumsalz* wurde als gelbes glänzendes Pulver von der Zusammensetzung $C_6H_3\left\{\begin{matrix}N\Theta_2\\ \Theta\\ S\Theta_2\Theta\end{matrix}\right\}Ba + H_2\Theta$ erhalten. — Eine ausführlichere Beschreibung dieser nämlichen Nitrophenolsulfosäure giebt W. Körner (1) unabhängig von den Angaben Post's. Orthonitrophenol wird gepulvert in das gleiche Gewicht rauchender Schwefelsäure eingetragen, alsdann wird auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Masse anfängt fest zu werden und die ganze Quantität schliefslich in eine grofse Menge kalten Wassers eingegossen. Die filtrirte wässerige Lösung, durch wiederholtes Ausziehen mit Aether von dem unverändert gebliebenen Orthonitrophenol befreit, wird in siedendem Zustande mit Marmorpulver neutralisirt. Durch Umwandlung des Calciumsalzes in das schwer lösliche Baryumsalz und Zersetzen des letzteren mittelst verdünnter Schwefelsäure wird die Säure in nadelförmigen Krystallen erhalten. Durch Umkrystallisiren erhält man die Säure rein und zwar je nach der Concentration der Lösung in zerbrechlichen weifsen Nadeln, in grofsen Prismen oder farblosen Tafeln. Sie enthält 3 Mol. Krystallwasser, welche bei 100° vollständig entweichen; bei 110° beginnt Zersetzung. An feuchter Luft ist die Säure zerfliefslich. Ihre wässerige Lösung zersetzt unlösliche Carbonate und wird durch Eisenchlorid tief rothbraun gefärbt. Die Säure bildet zwei Reihen von Salzen; diejenigen, welche zwei Atome Metall enthalten, werden

(1) Gazz. chim. ital. 1872, 448; nach einer Bemerkung der Redaction ist der betreffende Aufsatz bereits im Juni 1869 in Giornale di Scienze Naturali ed Economiche **5**, 250 publicirt worden. Vgl. Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 1055 (Corresp.).

durch doppelte Umsetzung des neutralen Calciumsalzes mit den betreffenden Carbonaten oder des Baryumsalzes mit den Sulfaten dargestellt, diejenigen mit einem Atom Metall erhält man aus den neutralen Salzen durch Behandeln derselben mit der entsprechenden Menge der freien Säure. Das *neutrale Kaliumsalz* $C_6H_3 . NO_2 . SO_3K . OK + H_2O$ stellt prismatische Nadeln von rein orangerother Farbe dar und ist äufserst löslich in Wasser. Das *saure Kaliumsalz* $C_6H_3 . NO_2 . SO_3K . OH$, durch Zugabe von Essigsäure zur Lösung des neutralen Salzes erhalten, bildet glänzende farblose, in Wasser wenig lösliche Krystalle. *Neutrales Natriumsalz* $C_6H_3 . NO_2 . SO_3Na . ONa + 2 H_2O$, wenig lösliche Krystalle von der Farbe des neutralen chroms. Kaliums. *Saures Natriumsalz* $C_6H_3 . NO_2 . SO_3Na . OH + 2 H_2O$, farblose Prismen, äufserst löslich in Wasser. *Neutrales Calciumsalz* $C_6H_3 . NO_2 \left\{\begin{matrix} SO_3 \\ O \end{matrix}\right. Ca + H_2O$, feine in Gruppen vereinigte Nadeln von schön canariengelber Farbe, wenig löslich in kaltem, leichter in heifsem Wasser. *Saures Calciumsalz* $(C_6H_3 . NO_2 . OH . SO_3)_2Ca + 3 H_2O$, weniger löslich in Wasser, bildet farblose triklinische Prismen. *Neutrales Baryumsalz* $C_6H_3 . NO_2 \left\{\begin{matrix} SO_3 \\ O \end{matrix}\right. Ba + H_2O$, citronengelbe kleine rhombische Tafeln, äufserst wenig löslich in Wasser. *Saures Baryumsalz* $(C_6H_3 . NO_2 . OH . SO_3)_2Ba + H_2O$, feine farblose Nadeln oder Prismen von mittlerer Löslichkeit in Wasser. *Neutrales Silbersalz*, durch Fällung des Calciumsalzes mit Silbernitrat erhalten, sehr feine Nadeln von blafsgelber Farbe. *Saures Silbersalz*, durch Vermischen kalter concentrirter Lösungen von saurem Natriumsalz und Silbernitrat erhalten, grofse durchsichtige farblose Prismen, die sich leicht schwärzen. Ferner hat Körner die Identität der von Kekulé (1) aus paraphenolsulfos. Kalium und

Nitrophenolsulfosäure.

(1) Jahresber. f. 1867, 688.

von Kolbe und Gauhe (1) aus Phenol, Schwefelsäure und Salpetersäure dargestellten *Paranitrophenolsulfosäure* nachgewiesen. Er fand die Angaben über die genannte Säure und ihre Salze bestätigt. Durch Neutralisation einer wässerigen Lösung dieser Nitrophenolsulfosäure mit kohlens. Kalium erhielt Er ein noch nicht beschriebenes, in röthlichen Prismen krystallisirendes *Kaliumsalz* der Formel $C_6H_3 . NO_2 . SO_2K . OK + H_2O$.

Nitrirungsproducte der Dichlorphenolsulfosäuren.

H. E. Armstrong (2) hat die Nitrirungsproducte der Dichlorphenolsulfosäure untersucht. Zur Darstellung von Dichlorphenolsulfosäure wurde mit etwas CS_2 verdünntes Dichlorphenol mit Schwefelsäurechlorid SO_3HCl behandelt. Das auf dem Wasserbade digerirte Gemisch löste sich fast vollkommen in Wasser. Durch Neutralisiren mit K_2CO_3 und Verdampfen wurde ein Kaliumsalz in kurzen undurchsichtigen weifsen Nadeln erhalten. Das trockene Salz lieferte bei Behandlung mit Salpetersäure von 1·36 spec. Gew. und nachheriger fractionirter Destillation als einziges Reactionsproduct *Nitrodichlorphenol* vom Schmelzpunkt 121·5°, d. i. derselbe Körper, der durch directe Nitrirung des Dichlorphenols entsteht. Da dieser Körper auch bei der Nitrirung der Dichlorphenolmetasulfosäure (3) entsteht, so ist erwiesen, dafs bei Einwirkung von Schwefelsäureoxychlorid auf Dichlorphenol die *Dichlorphenolmetasulfosäure* entsteht, also eine andere als bei Einwirkung von Schwefelsäure auf dieselbe Substanz sich bildet. Die letztere Verschiedenheit hat Armstrong auch bei den Sulfosäuren beobachtet, welche durch Einwirkung des Oxychlorids SO_3HCl auf Chlor- und Bromsubstitutionsproducte des Benzols entstehen. Wird das Monochlorphenol, dessen Derivate von Petersen und Baehr-Predari (4) beschrieben wurden, mit SO_3HCl in Sulfosäure verwandelt und diese nitrirt, so entsteht eine

(1) Jahresber. f. 1868, 601. — (2) Chem. Soc. J. [2] **10**, 93; Zeitschr. Chem. 1871, 677. — (3) Jahresber. f. 1871, 471. — (4) Jahresber. f. 1870, 542.

Nitrochlorphenolsulfosäure, deren Kaliumsalz unlöslich ist, und das *Dinitrochlorphenol* vom Schmelzp. 103° (1). Das von Griefs (2) durch Einwirkung von Salpetersäure auf rohes gechlortes Phenol neben anderen Producten erhaltene Dinitrochlorphenol zeigt nach sorgfältiger Reinigung durch mehrfaches Umkrystallisiren den Schmelzp. 110 bis 111°, ist daher *β-Dinitrochlorphenol*. *Trichlorphenolsulfosäure* wird durch Einwirkung von Schwefelsäureoxychlorid auf Trichlorphenol gebildet, aber die wässerige Lösung der Sulfosäure wird beim Stehen unter Abscheidung von Trichlorphenol zersetzt.

W. Staedel (3) hat die Benzophenondisulfosäure dargestellt. Reines gut krystallisirtes Benzophenon wurde in rauchende Schwefelsäure eingetragen, wobei eine schwache Braunfärbung eintrat. Alsdann wurde gelinde erwärmt, bis eine herausgenommene Probe durch Wasser nicht merklich getrübt wurde. Darauf wurde mit Wasser verdünnt, die saure Lösung mit Baryumcarbonat gesättigt und die abfiltrirte Lösung eingedampft. Die ausgeschiedene undeutlich krystallinische Masse lieferte nach mehrmaligem Umkrystallisiren schöne nadelförmige Krystalle. Das *benzophenondisulfos. Baryum* $C_{13}H_8O(SO_3)_2Ba$ krystallisirt wasserfrei und ist in Wasser nicht leicht löslich. Das Kalium- und Natriumsalz konnten daraus nicht in deutlichen Krystallen erhalten werden. Neben dem gut krystallisirenden Baryumsalz schied sich aus der Mutterlauge desselben ein anderes Salz ab, dessen Baryumgehalt mit dem des oben beschriebenen Salzes fast genau übereinstimmte. Es ist deshalb wahrscheinlich, dafs sich isomere Benzophenonsulfosäuren gebildet haben. Zur Feststellung der Constitution wurde das Kaliumsalz der Säure mit Kalihydrat geschmolzen. Als Zersetzungsproducte wurden *Paraoxybenzoësäure* (Schmelzp. 206 bis 208°) und in geringer Menge ein phenolartig riechender Körper erhalten. Die neue Säure

Benzophenondisulfosäure.

(1) Jahresber. f. 1864, 525; f. 1867, 622. — (2) Jahresber. f. 1859, 460. — (3) Zeitschr. Chem. 1871, 553.

läfst sich deshalb als Benzophenonparadisulfosäure $HSO_3 . C_6H_4.CO.C_6H_4.SO_3H$ bezeichnen, in welcher SO_3H und CO die Stellung 1·4 in jedem der beiden Benzolringe einnähmen. Die Zersetzung beim Schmelzen mit Kalihydrat verläuft nach folgender Gleichung :



$$KSO_3\,C_6H_4.CO.C_6H_4.SO_3K + 3KOH = C_6H_4\begin{cases}OH\\COOK\end{cases} + C_6H_5.OH + 2K_2SO_3$$

Der gröfste Theil des zu erwartenden Phenols scheint übrigens zerstöt zu werden.

Parasulfobenzoësäure.

J. Remsen (1) theilt im Anschlusse an eine früher (2) veröffentlichte Untersuchung folgende Thatsachen mit. Die Parasulfobenzoësäure geht mittelst der Reaction von V. Meyer in Terephtalsäure über. Das *Paratoluolsulfamid* wird durch Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure in *Parasulfaminbenzoësäure* $C_6H_4\begin{cases}SO_2NH_2\\COOH\end{cases}$ übergeführt.

Orthobromsulfobenzoësäure.

H. Hübner und G. Retschy (3) haben durch Oxydation von Orthobromtoluolsulfosäure (4) mit Chromsäuregemisch Orthobromsulfobenzoësäure dargestellt (5). Ein groſser Theil der Orthobromtoluolsulfosäure verbrennt dabei zu Kohlensäure und Essigsäure. Das *saure orthobromsulfobenzoësaure Kalium* $C_6H_3Br.SO_3K.CO_2H + \frac{1}{2} H_2O$ krystallisirt in grofsen naphtalinartigen zarten Blättern, welche die Flüssigkeit fächerartig durchwachsen und sehr löslich sind. Das *neutrale Baryumsalz* $C_6H_3Br.\frac{SO_3}{CO_2}Ba + 2H_2O$

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 379. — (2) Jahresber. f. 1871, 668. — (3) Zeitschr. Chem. 1871, 629. — (4) Dieser Bericht S. 594. — (5) Auf die aus 20 g Baryumsalz erhaltene Menge Orthobromtoluolsulfosäure wurden 20 g $K_2Cr_2O_7$ und 10 g H_2SO_4, die letztere verdünnt mit 40 g H_2O, genommen. Nach zwölftägigem Erhitzen am Rückfluſskühler wurde nach Zusatz von etwas Wasser die Essigsäure abdestillirt und der wässerige Destillationsrückstand mit kohlens. Baryum gekocht. Aus der stark eingedampften Lösung schied sich zuerst das Kaliumsalz unveränderter Orthobromtoluolsulfosäure und aus der letzten mit Alkohol versetzten Mutterlauge orthobromsulfobenzoës. Kalium aus.

scheidet sich erst nach wochenlangem Stehen seiner syrupdicken wässerigen Lösung in undeutlichen zerfließlichen Schuppen ab. Durch Versetzen seiner Lösung mit so viel starkem Alkohol, daß ein bleibender Niederschlag entsteht und Ueberschichten mit Alkohol erhält man es in langen farblosen glänzenden feinen, büschelförmig vereinigten Nadeln, die in Wasser und Weingeist außerordentlich leicht löslich sind und beim Stehen über Schwefelsäure einen Theil ihres Krystallwassers verlieren. Das *neutrale Calciumsalz* bildet lange seideglänzende, außerordentlich leicht lösliche Nadeln. Das *neutrale Bleisalz* $C_6H_3Br\genfrac{}{}{0pt}{}{SO_3}{CO_2}Pb + 2H_2O$ krystallisirt in zarten kleinen weißen glänzenden Nadeln.

Disulfobenzoësäure.

Aus der von Ihm dargestellten α-Toluoldisulfosäure (1) hat P. Hakansson (2) durch Oxydation mit Chromsäuremischung eine Disulfobenzoësäure erhalten, welche verschieden ist von der von Barth und Senhofer (3) aus der Benzoësäure direct dargestellten Disulfosäure. Das *Kaliumsalz* $K_3C_7H_3S_2O_8 + 2H_2O$ bildet große spröde leicht lösliche Prismen. Das *saure Kaliumsalz* $K_2C_7H_4S_2O_8 + H_2O$ zeichnet sich durch große Krystallisationsfähigkeit und Schwerlöslichkeit aus. Das *Baryumsalz* bildet undeutlich krystallinische krümelige Massen.

Sulfozimmtsäuren.

W. Rudnew (4) hat durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Zimmtsäure zwei isomere Sulfosäuren erhalten. Die Parasäure $C_9H_8SO_5 + 5H_2O$ krystallisirt in großen monoklinischen Prismen. Das *Baryumsalz* $(C_9H_7SO_5)_2Ba + 3H_2O$ bildet schwerlösliche lange Nadeln. Beim Schmelzen mit Aetzkali liefert die Säure *Paraoxybenzoësäure.* Die isomere Säure krystallisirt in undeutlichen Krystallen, das *Baryumsalz* $(C_9H_7SO_5)_2Ba + 1^1/_2 H_2O$ in Warzen. Die Salze der letzteren Säure sind leichter

(1) Vgl. dieser Bericht S. 599. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 1088. — (3) Jahresber. f. 1871, 691. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 1104 (Corresp.).

löslich als die entsprechenden Parasalze. Beim Schmelzen mit Aetzkali scheint Oxybenzoësäure zu entstehen.

Sulfoparaoxybenzoësäure.

R. Kölle (1) hat die Sulfoparaoxybenzoësäure eingehender untersucht. Reine gepulverte Paraoxybenzoësäure wurde den Dämpfen von wasserfreier Schwefelsäure ausgesetzt, bis sich eine syrupdicke braune Masse gebildet hatte. Nach dem Lösen in dem zehnfachen Quantum Wasser wurde durch Schütteln mit Aether etwa noch unzersetzte Paraoxybenzoësäure entfernt. Die saure Flüssigkeit wurde mit Aetzkalk neutralisirt, das Filtrat mit Kaliumcarbonat versetzt, das gebildete Kaliumsalz durch Bleiacetat gefällt, der Bleiniederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt und das Filtrat auf dem Wasserbade eingedampft. Durch Lösen in absolutem Alkohol gereinigt bildet die Säure eine Masse von zäher Consistenz, aus welcher allmälig leicht lösliche weiſse seideglänzende Nadeln anschieſsen. Mit Eisenchlorid giebt sie eine blutrothe Farbenreaction. Die Säure ist zerflieſslich, unlöslich in Aether, schmilzt unter 100° und erstarrt nicht mehr krystallinisch. Bei 120° getrocknet hat sie die Zusammensetzung $C_7H_6SO_6$. Das *Kaliumsalz*, durch Wechselzersetzung des Calciumsalzes mit Kaliumcarbonat erhalten, scheidet sich in Krusten, welche aus quadratischen Tafeln bestehen, aus, später erscheinen auch nadelförmige Krystalle. Die Verschiedenheit rührt jedoch nicht von der Bildung der Salze zweier isomerer Säuren her, da durch Schmelzen mit Kalihydrat aus beiden Krystallisationen *Protocatechusäure* erhalten wurde. Das quadratische Salz ist ein basisches von der Zusammensetzung $C_7H_3K_3SO_6 + 3 H_2O$, während das nadelförmige im lufttrockenen Zustande die Formel $C_7H_4K_2SO_6 + H_2O$, als das eigentliche neutrale Salz, besitzt. Wird das breiige Gemisch von Schwefelsäure und Sulfoparaoxyben-

(1) Ann. Chem. Pharm. 164, 150; Wien. Acad. Ber. (2. A.) 66, 105.

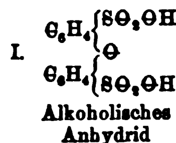
zoësäure mit Baryumcarbonat neutralisirt so entsteht das *neutrale Baryumsalz*, das in weifsen Blättchen krystallisirt. Dasselbe ist leicht löslich und enthält $3^1/_2$ Moleküle Krystallwasser, die bei 150° entweichen. Lufttrocken hat es die Zusammensetzung $2(C_7H_4BaSO_6) + 7H_2O$. Ein *basisches Baryumsalz* $(C_7H_3SO_6)_2Ba_3$ fällt als weifses amorphes Pulver beim Vermischen der Lösung des basischen Kaliumsalzes mit Chlorbaryum aus. Das *Silbersalz* $C_7H_4Ag_2SO_6$ entsteht beim Kochen der Lösung der Säure mit Silberoxyd und scheidet sich beim Erkalten in weifsen krystallinischen Flocken aus. Das *Kupfersalz*, ein dunkelgrünes amorphes Pulver, wird durch Kochen der freien Säure mit Kupfercarbonat erhalten. Das *Cadmiumsalz*, durch Lösen von Cadmiumcarbonat in der freien Säure dargestellt, bildet leicht lösliche mikroskopische Krystalle, die lufttrocken die Zusammensetzung $C_7H_4CdSO_6 + 3H_2O$ haben. Sulfoparaoxybenzoësäure.

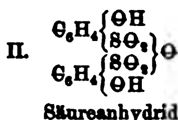
M. Ascher (1) erhielt eine Sulfoterephtalsäure durch sechsstündiges Erhitzen von Terephtalsäure mit stark rauchender Schwefelsäure auf 200°. Das durch Eingiefsen des Productes in Wasser, Abfiltriren von unangegriffener Terephtalsäure und Neutralisiren mit kohlens. Baryum dargestellte *zweifach-saure Baryumsalz* entsprach der Formel $(C_6H_3(CO_2H)SO_3)_2Ba$. Beim Schmelzen des daraus erhaltenen Kaliumsalzes mit ameisens. Natrium wurde unter Entwickelung von viel schwefliger Säure Terephtalsäure zurückgebildet. Sulfoterephtalsäure.

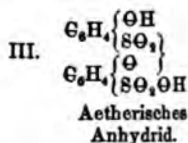
H. Schiff (2) hat Seine (3) Untersuchungen über die anhydrisirende Wirkung des Phosphoroxychlorids auch auf aromatische Sulfosäuren ausgedehnt. Die *Phenolsulfosäure* kann drei Arten von primären Anhydriden bilden : Synthese geschwefelter Gerbsäuren.

(1) Ann. Chem. Pharm. **161**, 2. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 437, 642, 661, 731, 1055. — (3) Vgl. diesen Bericht S. 482 u. 539.

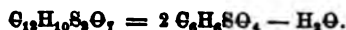
Synthese geschwefelter Gerbsäuren.

I. 
Alkoholisches Anhydrid

II. 
Säureanhydrid

III. 
Aetherisches Anhydrid.

Die Verbindung I. ist die aus Phenyläther dargestellte Disulfosäure. Bei Versuchen, das Anhydrid II. durch Erhitzen der Phenolsulfosäure darzustellen, wurde eine Verbindung der Formel $\Theta_{12}H_{10}S_2\Theta_4$ erhalten. Das Anhydrid III. entstand bei Einwirkung von $P\Theta Cl_3$ auf die Phenolsulfosäure. Die letztere löst sich in Phosphoroxychlorid schon bei 50 bis 60° unter reichlicher Salzsäureentwickelung und Abscheidung von Metaphosphorsäure. Wird nach dem Abdestilliren des überschüssigen $P\Theta Cl_3$ der Rückstand mit Wasser versetzt, so erwärmt er sich sehr stark. Erst eine gröfsere Wassermenge löst die Masse auf; aus der Lösung wird durch concentrirte Salzsäure die organische Substanz wieder ausgefällt. Schliefslich erhält man ein weifses mehliges, in Wasser und Weingeist lösliches Pulver, das die Eigenschaften einer Säure besitzt. Die Bestimmung von C, H und S führte zur Formel:

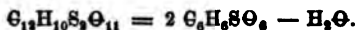

$$\Theta_{12}H_{10}S_2\Theta_7 = 2\,\Theta_6H_6S\Theta_4 - H_2\Theta.$$

Durch Normalkali und Natriumcarbonat wurde ermittelt, dafs die Säure *einbasisch* ist. Die hellviolette Eisenreaction führt zur Annahme freier Phenolhydroxyle, die Möglichkeit nur ein Acetyl in die Verbindung einzuführen beweist, dafs nur *ein* Phenolhydroxyl vorhanden ist. Demnach ist die Constitution der Verbindung die unter III. angegebene. Das ätherische Anhydrid der Phenolsulfosäure erweist sich durch alle Reactionen als *wirkliche Gerbsäure* und ist das erste Beispiel des direct dargestellten Anhydrids einer Sulfosäure. — Rösing (1) hatte angegeben, dafs beim Lösen von Pyrogallol in rauchender Schwefelsäure eine Sulfosäure

(1) Jahresber. f. 1857, 315; f. 1858, 258.

entstehe. Dieselbe ist jedoch schwierig rein zu erhalten. Schiff stellte die *Sulfogallolsäure* $C_6H_2\left\{\begin{matrix}(\Theta H)_3\\ S\Theta_2\Theta H\end{matrix}\right.$ dar, indem Er reine Disulfurylsäure (erhalten durch Eintragen eines Mol. Schwefelsäureanhydrid in ein Mol. reine conc. Schwefelsäure) auf umkrystallisirtes Pyrogallol wirken liefs. 25 g Pyrogallol und 10 cbcm des Säuregemisches wurden unter Erwärmung nach 2 Minuten fest und nach 10 Min. langem Erwärmen auf dem Wasserbade war das Pyrogallol gänzlich in wenig gefärbte Sulfosäure umgewandelt. Die Sulfogallolsäure, das wirkliche Analogon der Gallussäure, ist viel löslicher als diese und an der Luft zerfliefslich. Das *Kaliumsalz* $C_6H_2\left\{\begin{matrix}(\Theta H)_3\\ S\Theta_3K\end{matrix}\right. + 2\,H_2\Theta$ krystallisirt in grofsen Rhombenoktaëdern. Das *Silbersalz* $C_6H_2\left\{\begin{matrix}(\Theta Ag)_3\\ S\Theta_3Ag\end{matrix}\right.$ bildet Krystallkörner. Das Rohproduct der Einwirkung der Disulfurylsäure auf Pyrogallol wurde mit einem Ueberschufs von $P\Theta Cl_3$ am Rückflufskühler allmälig bis 100° erwärmt. Unter Salzsäureentwickelung gestand nach 3 bis 4 Stunden die Flüssigkeit zu einer violetten Gelatine, aus welcher nach dem oben beschriebenen Verfahren weifse Flocken erhalten wurden, die sich schon beim Abfiltriren und Auspressen etwas färbten. Die Analyse der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Verbindung führte zur Formel:

Synthese geschwefelter Gerbsäuren.



$$C_{12}H_{10}S_2\Theta_{11} = 2\,C_6H_6S\Theta_6 - H_2\Theta.$$

Diese *Sulfotanninsäure* ist der Gerbsäure zum Verwechseln ähnlich. Beim Kochen mit Salzsäure zerfällt sie in Sulfogallolsäure. Das Acetylderivat der Säure zeigt keine Gerbstoffreaction mehr. Beim Behandeln mit conc. Schwefelsäure bei 100° entsteht keine der Rufigallussäure entsprechende Substanz. — *Phloroglucin* giebt mit Disulfurylsäure eine krystallinische Sulfosäure, deren Kaliumsalz leicht krystallisirt. Die *Phloroglucinsulfosäure* giebt beim Behandeln mit $P\Theta Cl_3$ ein Anhydrid, welches ebenfalls alle Eigenschaften der Gerbsäure besitzt.

Sulfonaphtoësäuren.

Löst man, nach J. Battershall (1), Naphtoësäure in rauchender Schwefelsäure und läfst 24 Stunden lang stehen, so erhält man ein Gemenge von wenigstens zwei isomeren Sulfonaphtoësäuren, von denen sich eine, die *α-Sulfonaphtoësäure* leicht rein darstellen läfst. Verwandelt man in die Baryumsalze und dampft ein, so krystallisirt zuerst *α-sulfonaphtoës. Baryum* $C_{10}H_6\begin{cases}CO_2\\SO_3\end{cases}Ba + 4 H_2O$ aus, das man durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Wasser in grofsen, gut ausgebildeten farblosen Krystallen erhält, die dem monoklinen System anzugehören scheinen. Die daraus abgeschiedene Säure ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt daraus in farblosen Nadeln, die unter geringer Zersetzung bei 230 bis 240° schmelzen. Aus der Mutterlauge des α-sulfonaphtoës. Baryums scheidet sich beim Verdampfen in warzigen Aggregaten ein zweites, viel leichter lösliches Baryumsalz von derselben Zusammensetzung ab.

Amidobenzolsulfosäure.

H. Rose (2) hat die Reactionen der bereits von Schmitt (3) untersuchten Amidobenzolsulfosäure näher studirt und gefunden, dafs die von Ihm durch Nitriren der Benzolsulfosäure und nachfolgende Reduction erhaltene Amidosäure eine gleiche charakteristische Reaction mit Kupferchlorid giebt. Die Identität bleibt noch näher festzustellen.

Amidomonochlorbenzolsulfosäure.

Wie L. Pratesi (4) vorläufig mittheilt, hat Er durch trockene Destillation von phenolsulfos. Monochloranilin eine Amidomonochlorbenzolsulfosäure $C_6H_3Cl\begin{cases}NH_2\\SO_3H\end{cases}$ erhalten. Bei der trockenen Destillation der Phenolsulfate und Monochlorphenolsulfate von Anilin und Toluidin wird neben Phenol resp. Monochlorphenol Amidobenzolsulfosäure und Amidotoluolsulfosäure erhalten, so dafs also die Gruppe SO_3H

(1) Zeitschr. Chem. 1871, 674. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 41. — (3) Jahresber. f. 1861, 619. — (4) Gazz. chim. ital. 1872, 555.

an den Benzolkern des Anilins resp. Toluidins sich anlagert.

C. Bulk (1) bemerkte, dafs sich im Handel in neuerer Zeit lösliches Anilinblau findet, dessen chemische Eigenschaften von dem nach der Methode von Nicholson (2) dargestellten abweichen, obwohl dasselbe auch der Einwirkung der Schwefelsäure auf Anilinblau entstammt. Je nach den Bedingungen, unter welchen man conc. Schwefelsäure auf Anilinblau einwirken läfst, erhält man eine *Mono-, Di-, Tri- oder Tetrasulfosäure* des *Triphenylrosanilins*. — *Triphenylrosanilinmonosulfosäure* wird als blauer Niederschlag erhalten, wenn man die Lösung von salzs. Triphenylrosanilin in conc. Schwefelsäure 5 bis 6 Stunden bei 30° digerirt und dann in Wasser einträgt. Die Reaction erläutert folgende Gleichung : Sulfosäuren des Anilinblaus.



$$C_{20}H_{16}(C_6H_5)_3N_3 + H_2SO_4 = C_{20}H_{16}(C_6H_5)_2(C_6H_4SO_3H)N_3 + H_2O.$$

Der frisch gefällte dunkelblaue voluminöse Niederschlag trocknet auf dem Wasserbade zu metallglänzenden Körnern ein. Die Monosulfosäure ist einbasisch und bildet mit den Alkalien leicht lösliche Salze. Das *Natriumsalz*, unter dem Namen *Nicholsonblau* oder Alkaliblau bekannt, bildet bei 100° getrocknet eine grauschwarze amorphe Masse, die in heifsem Wasser mit blauer Farbe löslich ist und die Zusammensetzung $C_{20}H_{16}(C_6H_5)_2(C_6H_4SO_3Na)N_3$ besitzt. Die Lösungen der Salze der Monosulfosäure sind wenig gefärbt, die Farbe tritt aber beim Ansäuren mit Intensität hervor. Essigsäure fällt in der Kälte den Farbstoff unverändert, Mineralsäuren fällen ihn unlöslich. Durch Einflufs reducirender Agentien verwandelt sich die Monosulfosäure des Rosanilins leicht in das entsprechende Leukanilin. — *Triphenylrosanilindisulfosäure* erhält man gleichzeitig mit der nächst höheren Sulfosäure, wenn die Lösung des salzs. Triphenylros-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 417; Monit. scientif. [3] 2, 1008; Dingl. pol. J. 205, 61. — (2) Jahresber. f. 1860, 721.

Sulfosäuren des Anilinblaus.

anilins in der 6 fachen Menge conc. Schwefelsäure 5 Stunden lang bei 60° digerirt wird. Beim Eingiefsen der Lösung in Wasser fällt die gröfste Menge der Disulfosäure in blauen Flocken aus, während das schön blau gefärbte Filtrat die Trisulfosäure enthält. Die Disulfosäure ist wenig löslich in Wasser, unlöslich in sauren Flüssigkeiten und bildet mit den Alkalien leicht lösliche Salze. Das Natriumsalz ist in der Praxis unter dem Namen *„wasserlösliches Blau"* bekannt. — *Triphenylrosanilintrisulfosäure* wird aus dem obigen schwefelsäurehaltigen Filtrat mit Salzsäure oder Kochsalz niedergeschlagen. Sie ist löslich in Wasser und Alkohol und bildet mit den Alkalien leicht lösliche Salze. — *Triphenylrosanilintetrasulfosäure* entsteht, wenn man Anilinblau mit der 10 fachen Menge Schwefelsäure mehrere Stunden bei 140° digerirt. Nach Entfernung der Schwefelsäure aus der wässerigen Lösung der Digestionsmasse durch überschüssiges Bleicarbonat erhält man beim Eindampfen das *Bleisalz* der Säure, welches bei 100° getrocknet die Zusammensetzung $C_{20}H_{16}(C_6H_5)[C_6H_3(SO_3)_2Pb]_2N_3$ ergab. Die leicht lösliche Säure selbst trocknet zu metallglänzenden amorphen Massen ein. Ihre Salze sowohl mit den Alkali- als den Schwermetallen sind leicht löslich in Wasser. Das Leukanilin der Tetrasulfosäure erhält man durch Digestion des Bleisalzes mit überschüssigem Schwefelammonium bei 100°. — *Sulfosäuren des Anilinviolets.* Die Einführung der Sulfogruppen in das Mono- und Diphenylrosanilin erfolgt etwas schwieriger als beim Anilinblau. Die Bildung einer Tetrasulfosäure des Diphenylrosanilins beweist, dafs nicht alle Phenylgruppen des Anilinblaus bei der Bildung der Tetrasulfosäure als betheiligt angesehen werden müssen. Die Sulfosäuren des Anilinviolets stimmen in ihrem Verhalten zur thierischen Faser, in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften genau mit den Sulfosäuren des Anilinblaus überein. — *Sulfosäuren des Aethylphenylrosanilins.* Die Einführung der Sulfogruppe in die aus dem jodwasserstoffs. Salze dargestellte Base gelang schwierig

ger. Bereits bei 100° entwickelte sich schweflige Säure, doch konnte aus der bei 90 bis 100° digerirten Lösung eine Substanz isolirt werden, die sich als Monosulfosäure des Aethylphenylrosanilins erwies. Versuche, die Sulfosäuren des Anilinblaus durch Einwirkung von Amidobenzolsulfosäure auf Rosanilin oder dessen mono- und diphenylirtes Derivat darzustellen, führten nicht zu dem gewünschten Resultat, da eine Einwirkung bei der Zersetzungstemperatur des Farbstoffs noch nicht stattfand. Sulfosäuren des Anilinblaus.

A. W. Hofmann (1) empfiehlt als Reagens auf primäre Amine das Benzoylchlorid. Dasselbe bildet damit unter beträchtlicher Wärmeentbindung Krystallmassen, aus denen Wasser salzs. Salze auszieht, während die darin unlöslichen, aus Alkohol leicht krystallisirenden Benzoylverbindungen zurückbleiben. Secundäre und tertiäre Amine zeigen dieses Verhalten nicht. Amine. Amine gegen Benzoylchlorid.

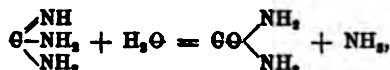
Nach Versuchen von L. Dusart und Ch. Bardy (2) entsteht beim Erhitzen von Methylalkohol mit Salmiak nur wenig Methylamin (3). Erhitzt man aber Methylalkohol, Salmiak und Salzsäure 30 Stunden lang auf 205 bis 208°, so bildet sich weit mehr salzs. Methylamin. Methylamin.

J. Ossikovszky (4) beobachtete, daſs bei der Darstellung des Guanidins nach Bannow's (5) Vorschrift selbst nach 5 stündiger Digestion im Wasserbade die Reaction nicht glatt verläuft und sehr viel Jodammonium gebildet wird. Zur Darstellung des schwefels. Guanidins wurde das Reactionsproduct in Wasser gelöst und so lange mit frisch gefälltem Bleioxyd gekocht, bis die Ammoniak- Guanidin.

(1) In der S. 628 angeführten Abhandlung. — (2) Compt. rend. **74**, 189. — (3) Jahresber. f. 1852, 551. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 668; Bull. soc. chim. [2] **18**, 161. — (5) Jahresber. f. 1871, 700.

Guanidin.

entwickelung aufhörte und das Jod als basisches Jodblei ausgefällt war. Auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zum Filtrat schied sich schwefels. Blei aus und beim Stehen der davon abfiltrirten concentrirten Flüssigkeit krystallisirte das schwefels. Guanidin in langen Prismen aus. Die davon abgegossene, zur Ausfällung des noch darin gelösten schwefels. Guanidins mit absolutem Alkohol versetzte Mutterlauge entwickelte nach 3wöchentlichem Stehen beim Eindampfen Ammoniak. Auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure entwickelte der syrupartige Rückstand Kohlensäure, wobei ein stechender Geruch nach einer flüchtigen Fettsäure (Propionsäure?) auftrat, die jedoch nicht isolirt werden konnte. Kocht man Guanidinsalze mit verdünnter Schwefelsäure, so entwickelt sich Kohlensäure. Kocht man sie mit Basen, so entweicht Ammoniak. Es geht demnach hierbei das Guanidin unter Aufnahme von $H_2\Theta$ und Abspaltung von NH_3 in Harnstoff über:



$$\Theta\begin{cases}NH\\NH_2\\NH_2\end{cases} + H_2\Theta = \Theta\Theta\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases} + NH_3,$$

der dann in Kohlensäure und Ammoniak übergeführt wird.

Derivate des Aethylendiamins.

A. W. Hofmann (1) machte Mittheilung über einige Derivate des Aethylendiamins, das aus Rückständen von der Chloralfabrikation bereitet war (2). Mischt man Schwefelkohlenstoff mit einer Lösung von Aethylendiamin, so wird, zumal wenn Alkohol zugegen ist, eine vollkommen klare Lösung erhalten, welche sich aber rasch durch Ausscheidung von *Aethylendiamin-Sulfocarbonat* $(\Theta_2H_4)H_4N_2.\Theta S_2$ trübt. Dieses ist in Alkohol und in Aether so gut wie unlöslich und kann daher durch Waschen mit diesen Lösungsmitteln sofort rein erhalten werden. In warmem Wasser löst es sich unter theilweiser Zersetzung. Wurde die Flüssigkeit nicht bis zum Sieden erhitzt, so scheidet sich

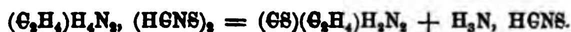
(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 240; Berl. Acad. Ber. 1872, 182; Lond. R. Soc. Proc. 20, 425. — (2) Jahresber. f. 1871, 699.

die Verbindung beim Erkalten in säulenförmigen Krystallen aus. Auch in trockenem Zustande zersetzt es sich bei 100°. Verdünnte Säuren scheiden daraus keine Aethylensulfocarbaminsäure aus. Alkalien entwickeln damit kein Aethylendiamin. Es gelang nicht, daraus ein Senföl zu erhalten. Kocht man eine Lösung desselben mit einem Metallsalz, z. B. Quecksilberchlorid, so tritt alsbald Schwefelwasserstoff aus, gleichzeitig destillirt etwas Schwefelkohlenstoff über und in der rückständigen Flüssigkeit ist neben einem Aethylendiaminsalz das *Aethylensulfocarbamid* (*Aethylensulfoharnstoff*) $C_3H_6N_2S = CS.N_2(C_2H_4)H_2$ als Metallverbindung vorhanden. Eine ganz ähnliche Umwandlung wird durch Kochen mit verdünnten Säuren bewirkt. Kocht man die Schwefelkohlenstoffverbindung des Aethylendiamins so lange mit Wasser, als noch Schwefelwasserstoff entweicht, und läfst erkalten, so krystallisirt das gebildete Aethylensulfocarbamid in weifsen Prismen aus. Es besitzt einen äufserst bitteren Geschmack, ist in Alkohol leicht, in Aether schwer löslich. Es schmilzt bei 194° und wird bei höherer Temperatur zersetzt. Aus seiner Lösung in Säuren krystallisirt es unverändert wieder aus. Es vereinigt sich mit salpeters. Silber und mit Quecksilberchlorid. Die *Quecksilberverbindung* entsprach in ihrer Zusammensetzung der Formel $2\,C_3H_6N_2S, 3\,HgCl_2$. Mit Platinchlorid entsteht selbst in verdünntester Lösung ein hellgelbes amorphes *Platinsalz* $2\,C_3H_6N_2S, PtCl_4$, das sich bei 100° nicht zersetzt. Erhitzt man das Aethylensulfocarbamid mit concentrirter Schwefelsäure bis zur Entwicklung von schwefliger Säure, verdünnt mit Wasser und versetzt mit Platinchlorid, so erhält man ein in langen Nadeln krystallisirendes schwer lösliches Platinsalz $2(C_3H_6N_2S, HCl), PtCl_4$. Bei Gegenwart von Salzsäure allein, selbst der stärksten in grofsem Ueberschusse, entsteht das nadelförmige Platinsalz nicht. Es gelang nicht, durch weitere Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Aethylensulfocarbamid das Aethylensenföl $C_2H_4(NCS)_2$ zu erhalten. Digestion mit Schwefelkohlenstoff allein oder

Derivate des Aethylendiamins.

Derivate des Aethylendiamins.

mit Schwefelkohlenstoff und Bleioxyd selbst bei 150⁰ ist ohne Wirkung. Ebenso wird das Aethylensulfocarbamid durch Behandlung mit xanthogens. Kalium unter Druck nicht verändert. Es gelang auch nicht, das Aethylensulfocarbamid durch Einwirkung von Metalloxyden oder Ammoniak, selbst unter Druck bei sehr hoher Temperatur, zu entschwefeln. — Das *schwefelcyanwasserstoffs. Aethylendiamin* $(C_2H_4)N_2H_4,(HCNS)_2$ erhält man leicht durch Sättigen der Base mit der Säure. Chlorwasserstoffs. Aethylendiamin und schwefelcyanwasserstoffs. Silber setzen sich selbst unter Druck nicht mit einander um. Das Salz krystallisirt wasserfrei in grofsen durchsichtigen Prismen, welche leicht matt werden. Es ist aufserordentich löslich in Wasser, etwas weniger in Alkohol, unlöslich in Aether. Beim Erhitzen zersetzt es sich schon unterhalb seines Schmelzpunktes in Schwefelcyanammonium und das oben beschriebene Aethylensulfocarbamid :



$$(C_2H_4)H_4N_2, (HCNS)_2 = (CS)(C_2H_4)H_2N_2 + H_3N, HCNS.$$

Bildung von Senföl konnte unter diesen Bedingungen nicht wahrgenommen werden. — Das *Aethylendibenzoyldiamid* $(C_2H_4)N_2(C_7H_5O)_2H_2$ entsteht neben Aethylendiaminchlorhydrat bei Einwirkung von Benzoylchlorid auf Aethylendiamin. Durch Auswaschen des Reactionsproductes zur Entfernung des Aethylendiaminsalzes und Umkrystallisiren des Rückstandes aus Alkohol erhält man es in Nadeln, die in Wasser unlöslich sind und sich in kaltem Alkohol nur sehr wenig, etwas mehr in siedendem lösen. — Chloral wirkt heftig auf Aethylendiamin ein, indem sich Chloroform ausscheidet. Dampft man nach dem Abdestilliren desselben die rückständige Flüssigkeit auf dem Wasserbade ein, so hinterbleibt das gebildete *Aethylendiformyldiamid* $(C_2H_4)N_2(CHO)_2H_2$ als durchsichtiger Syrup. Säuren und Alkalien verwandeln das Amid, namentlich beim Kochen, leicht in Aethylendiamin und Ameisensäure. — Vermischt man eine concentrirte alkoholische Lösung von Aethylendiamin m

Oxalsäureäther, so erwärmt sich die Flüssigkeit und erstarrt darauf rasch zu einer weifsen amorphen Masse von *Aethylenoxamid* $(C_2O_2)(C_2H_4)H_2N_2$, das in Wasser und Alkohol so gut wie unlöslich ist. Verdampft man die davon abfiltrirte alkoholische Flüssigkeit, so krystallisirt *Aethylenoxaminsäureäthyläther* $\left.\begin{matrix}(C_2H_4)(C_2O_2)_2H_2N_2\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}O_2$ in weifsen, auch in Wasser löslichen Schuppen aus. Derivate des Aethylendiamins.

Nach V. v. Lang (1) krystallisirt das schwefels. Aethylendiamin quadratisch. Axenverhältnifs a : c = 0,6692 : 1. Die Krystalle sind entweder blofs Combinationen von 0 P und 2 P, oder Combinationen von P . P∞ . 2 P∞ . 0 P. Es ist der Winkel von P∞ : 0 P = 123°48'; P : 0 P = 115°18'; 2 P : 0 P = 103°26'; 2 P' : 2 P' = 92°42'. Die Krystalle sind ausgezeichnet spaltbar nach 0 P. Eine 0·89 mm dicke Platte drehte beim Lichte der Natriumflamme die Polarisationsebene um 13°45'. Die untersuchten Krystalle waren theils rechts-, theils linksdrehend. An denselben konnten weder hemiëdrische noch hemisymmetrische Formen wahrgenommen werden. Die Lösung scheint die Eigenschaft der Circularpolarisation nicht zu besitzen.

Zur Darstellung von normalem Propylamin erhitzte Ed. Linnemann (2) 8 g Propyljodür, vom corr. und red. Siedep. 102·25°, das in früher (3) beschriebener Weise aus Gährungsproducten bereitet war, mit 10 g trockenem cyans. Silber 1 Stunde im Wasserbade, vermischte die entstandene trockene Masse in einer Reibschale rasch mit 20 g fein gepulvertem Aetzkali und destillirte das Gemenge sogleich aus einer einseitig geschlossenen Verbrennungsröhre, welche successive im Gasofen bis zum beginnenden Schmelzen des Kali's erhitzt wurde. Durch Auffangen der Dämpfe in verdünnter Salzsäure und Entfernen kleiner Mengen von Salmiak aus dem Abdampfrückstand durch Normales Propylamin.

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **65**, 30. — (2) Ann. Chem. Pharm. **161**, 45. — (3) Jahresber. f. 1871, 397.

Normales Propylamin. wiederholtes Ausziehen mit Alkohol erhält man etwa 68 Proc. der theoretisch zu erwartenden Menge von salzs. Propylamin. Der corr. und auf 760 mm Druck reducirte Siedep. des daraus mit Kali abgeschiedenen Propylamins liegt bei 49·0°. Spec. Gew. = 0·7186 bei 20°. Das *salzs. Propylamin* zerfliefst nicht leicht an der Luft. Sorgfältig getrocknet verwandelt es sich bei ungefähr 146° in eine vollkommen durchscheinende krystallinische feste Masse, welche erst bei 155 bis 158° schmilzt. Beim Erkalten findet die Erscheinung in umgekehrter Reihenfolge statt. Zuerst erstarrt das geschmolzene Salz zu einer festen krystallinischen vollkommen durchscheinenden Masse, welche dann plötzlich weifs und undurchsichtig wird.

Glycidamin und Chlorhydrinimid. Nach Versuchen von Ad. Claus und Nahmacher (1) erhält man beim Erhitzen von Dichlorhydrin mit überschüssigem wässerigem Ammoniak, Neutralisiren mit Salzsäure, Eindampfen und Ausziehen mit absolutem Alkohol das chlorwasserstoffs. Salz einer öligen Base. Diese ist wahrscheinlich das von Berthelot und Luca (2) aus Dibromhydrin dargestellte *Glyceramin*, dem jedoch nicht die Formel $C_3H_9NO_2$, sondern die Formel C_3H_7NO zukommt. Claus und Nahmacher nennen sie *Glycidamin*. Sie bildet sich auch, wenn man Dichlorhydrin in einer schwach ammoniakalischen Alkohollösung erhitzt, oder wenn man in eine alkoholische Dichlorhydrinlösung Ammoniak einleitet, oder endlich, wenn man Dichlorhydrin in ätherischer Lösung mit alkoholischem Ammoniak längere Zeit stehen läfst. Wird dagegen Dichlorhydrin mit sehr concentrirtem alkoholischem Ammoniak erhitzt, so entsteht neben Salmiak in Wasser, Alkohol, Aether und in Säuren vollkommen unlösliches gallertartiges *Chlorhydrinimid* $C_{12}H_{27}Cl_2N_3O_4$, das mit der von Reboul (3) aus einfach-chlorwasserstoffs.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 356. — (2) Jahresber. f. 1856, 601. — (3) Jahresber. f. 1860, 457.

Glycidäther erhaltenen Verbindung identisch zu sein scheint. Die Bildung desselben erfolgt nach der Gleichung :



$$4\,C_3H_6Cl_2O + 9\,NH_3 = C_{12}H_{27}Cl_2N_3O_4 + 6\,NH_4Cl.$$

Es läfst sich nur sehr schwierig durch Auswaschen von Salmiak befreien, bildet nach dem Erhitzen auf 100° eine gesinterte Masse, die in gepulvertem Zustande beim Zusammenkommen mit Wasser in der Kälte langsam, in der Wärme schnell wieder zu einer enormen Gallerte aufquillt. Bei der trockenen Destillation oder besser beim Erhitzen mit Kalk liefert das Chlorhydrinimid unter bedeutender Verkohlung neben Ammoniak ein gelbes basisches Oel, dessen Geruch dem des Nicotins gleicht.

Ed. Linnemann und V. v. Zotta (1) haben normales Butylamin aus Butyronitril dargestellt. Das *Butyronitril* wurde erhalten durch Destillation eines trockenen Gemenges von 88 g Chlorzink mit 30 g butters. Ammoniak, das durch Sättigen von reiner Gährungsbuttersäure mit Ammoniak dargestellt war. Das reine Butyronitril siedet unter einem Druck von 744 mm bei 115 bis 117°. Zur Umwandlung des Nitrils in das Amin läfst man am besten eine Mischung von 1 Th. Nitril, 6 Th. Schwefelsäure, 10 Th. Alkohol und 80 Th. Wasser auf Zink fliefsen, destillirt nach der Neutralisation der Säure durch das Zink das unangegriffene Nitril und den Alkohol von der Salzlösung ab und wiederholt die ganze Operation 20 bis 25mal. Aus den erhaltenen Salzlösungen wird das schwefels. Zink zunächst durch Krystallisation möglichst entfernt, die Mutterlauge mit überschüssigem Aetzkali zerlegt und die freie Base mit Aether ausgezogen. Durch Neutralisiren mit Salzsäure und Verdunsten des Aethers erhält man ein Gemenge von salzs. Butylamin und Salmiak, aus dem man ersteres mit absolutem Alkohol auszieht. Das aus dem salzs. Salz abgeschiedene, mit Aetzkali entwässerte normale Butylamin ist

Normales Butylamin.

(1) Ann. Chem. Pharm. 162, 3.

Normales Butylamin. eine farblose, sehr flüchtige, stark ammoniakalisch riechende, leicht bewegliche Flüssigkeit vom spec. Gew. = 0·7401 bei 20°, die unter einem Druck von 738 mm zwischen 75 und 78° destillirt (Hauptmenge bei 76 bis 77°). Es löst sich unter Wärmeentbindung nach allen Verhältnissen in Wasser. Die Lösung des *salzs. normalenButylamins* trocknet über Schwefelsäure zu einer fettglänzenden blätterigen Masse ein. Es schmilzt bei 195° zu einer farblosen Flüssigkeit und erstarrt beim Erkalten zu einer blätterig-krystallinischen Masse. In höherer Temperatur destillirt das Salz unter merklicher Zersetzung. Es zerfliefst an feuchter Luft und ist sehr leicht löslich in Wasser und in Alkohol. Das *Platinchloriddoppelsalz* $2 C_4H_{12}NCl, PtCl_4$ krystallisirt aus heifsem Wasser in orangegelben glänzenden rhombischen Blättchen oder zugespitzten tafelartigen Säulen. Es ist in kaltem Wasser schwer löslich und in kaltem Alkohol unlöslich.

Isobutylamin. Ed. Linnemann (1) hat nach der von Wurtz (2) angegebenen Methode (Destillation eines Gemenges von isobutylschwefels. Kalium mit cyans. Kalium und nachheriges Kochen des Destillates mit alkoholischer Kalilauge) Isobutylamin dargestellt. Dasselbe ist eine farblose, stark nach Ammoniak riechende Flüssigkeit vom spec. Gew. 0·7357 bei 15°. Es siedet unter einem Druck von 743 mm zwischen 65·8 und 68·3°. Es ist nach allen Verhältnissen, Anfangs unter Wärmeentbindung, in Wasser löslich. An der Luft werden kleine Mengen bald unter Bildung von krystallinischem kohlens. Salz fest. Das *salzs. Isobutylamin* bleibt beim Verdunsten seiner wässerigen Lösung im Wasserbade als weifse, leicht und vollkommen an der Luft zerfliefsende Salzmasse zurück. Es ist so löslich auch in kaltem Weingeist, dafs heifs gesättigte Lösungen auch beim Erkalten nicht krystallisiren. Beim Verdunsten einer weingeistigen Lösung in der Wärme hinterbleibt es als Krystallmasse,

(1) Ann. Chem. Pharm. 162, 22. — (2) Jahresber. f. 1854, 4[illegible]

die erst bei starker Vergröfserung unregelmäfsig geformte, meist zu Büscheln vereinigte Nadeln erkennen läfst. Bei 15° löst es sich in 0·73 Th. Wasser. Es schmilzt bei 160° und erstarrt zu einer strahlig-krystallinischen Masse von Perlmutterglanz. Das *Platindoppelsalz* $(C_4H_{11}N.HCl)_2, PtCl_4$ scheidet sich in goldgelben glänzenden Schüppchen aus, wenn man eine concentrirte Lösung von salzs. Isobutylamin mit Platinchlorid versetzt. Es ist in Wasser schwer löslich und krystallisirt aus der Lösung in heifsem Weingeist beim Erkalten in mikroskopischen rhombischen Täfelchen aus.

Ed. Linnemann (1) hat Trimethylcarbinolamin $(CH_3)_3\equiv C\text{-}NH_2$ dargestellt, indem Er 50 g Isobutyljodid mit 42 g trockenem cyans. Silber 4 Stunden lang auf 100° erwärmte, die entstandene feste Verbindung von Jodsilber und Cyansäurebutyläther, aus welcher selbst kochender Weingeist oder Aether keine organische Substanz auszieht, mit 60 g fein gepulvertem Aetzkali vermischte und das Gemenge in 4 bis 6 Portionen in hinten zugeschmolzenen Verbrennungsröhren, zuerst von vorn nach hinten bis zum gelinden Grauwerden, dann von hinten nach vorn bis zum Schmelzen erhitzte. Die Dämpfe fängt man in verdünnter Salzsäure auf, verdampft zur Trockne und zieht mit möglichst wenig kaltem Alkohol aus, wobei Salmiak zurückbleibt. Zuletzt wird das Salz zur Entfernung von Alkohol nochmals in Wasser gelöst und zur Trockne gebracht. Das daraus abgeschiedene Trimethylcarbinolamin ist eine farblose, leicht bewegliche und sehr flüchtige, höchst ammoniakalisch riechende, nach allen Verhältnissen unter Wärmeentbindung in Wasser lösliche Flüssigkeit, welche leicht mit leuchtender Flamme brennt. Potasche und Aetzkali scheiden es aus seiner wässerigen Lösung leicht ab. Nach dem Entwässern mit Aetzkali siedet es unter einem Druck

Trimethylcarbinolamin.

(1) Ann. Chem. Pharm. 162, 19.

Trimethylcarbinolamin.

von 740 mm bei 45 bis 46⁰. Spec. Gew. = 0·6987 bei 15⁰. Das *salzs. Trimethylcarbinolamin* bildet durchsichtige vierseitige mikroskopische Tafeln, die erst oberhalb 250⁰ schmelzen. Beim Erkalten und Festwerden vermehrt die geschmolzene Masse ihr Volum nahezu um das Vierfache und verwandelt sich in eine blätterig-krystallinische Masse von sehr losem Gefüge. In höherer Temperatur destillirt das Salz; der Dampf desselben brennt leicht mit leuchtender Flamme. Es wird an der Luft feucht, zerfliefst aber nicht. Es löst sich bei 15⁰ in 1·7 Th. Wasser und scheidet sich beim Erkalten der kochend gesättigten wässerigen und alkoholischen Lösung als weifses fein krystallinisches Pulver aus. Durch Eindampfen einer mit Platinchlorid versetzten Lösung des salzsauren Salzes, Ausziehen des trockenen Rückstandes mit wenig Weingeist, nachheriges gänzliches Lösen des Rückstandes in kaltem Weingeist und Verdunstenlassen der Lösung erhält man die *Platindoppelverbindung* $(C_4H_{11}N.HCl)_2, PtCl_4$ als gelbes Pulver.

Durch Einwirkung von NH_3 auf Valeraldehyd entstehende Basen.

N. Ljubawin (1) hat durch Erhitzen von Valeraldehyd mit alkoholischem Ammoniak auf 150⁰ zwei flüchtige Basen erhalten: das *Valeridin* $C_{10}H_{19}N$, dessen chlorwasserstoffs. Salz in Blättchen krystallisirt, und das *Valeritrin* $C_{15}H_{27}N$, das ein charakteristisches Pikrinsäuresalz liefert. Die Bildung dieser Basen erfolgt gemäfs den Gleichungen:



$$2\,C_5H_{10}O + NH_3 = C_{10}H_{19}N + 2\,H_2O$$



$$3\,C_5H_{10}O + NH_3 = C_{15}H_{27}N + 3\,H_2O$$

Carbothialdin.

Ad. Claus und Henn (2) machten Mittheilung über Carbothialdin $C_5H_{10}S_2N_2$, welches Sie nach den Angaben von Liebig und Redtenbacher (3) darstellten. Dasselbe ist in kaltem Wasser fast unlöslich und löst sich in kochendem Wasser unter theilweiser Zersetzung auf. Bei fortgesetztem Kochen damit zerfällt es vollkommen un[ter]

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 976 und 1872, 1101. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 362. — (3) Ann. Chem. Pharm. **65**, 43.

Bildung von Aldehyd, Aldehydharz, Schwefelkohlenstoff, Ammoniak und Schwefelcyanammonium. Ganz ähnlich verhält sich die alkoholische Lösung. Von concentrirtem wässerigem Ammoniak wird es leicht gelöst und beim Verdunsten über Schwefelsäure scheidet es sich in grofsen Krystallen aus. Bei Einwirkung fast aller Reagentien liefert es wieder Ammoniak, Aldehyd und Schwefelkohlenstoff, oder deren Umwandlungsproducte. Kocht man Carbothialdin mit Quecksilberchlorid im Verhältnifs gleicher Moleküle in wässeriger oder alkoholischer Lösung, so wird schnell alles Quecksilber als Sulfid abgeschieden, während Aldehyd, Salmiak, Salzsäure, Schwefelcyanwasserstoffsäure und deren Zersetzungsproducte entstehen. Wendet man dagegen einen grofsen Ueberschufs von Quecksilberchlorid an, so bildet sich ein weifser, beim Kochen krystallinisch werdender Niederschlag, ohne dafs eine Spur von Aldehyd ausgeschieden wird. Carbothialdin.

G. Bouchardat (1) machte Mittheilung über Dulcitamin $C_6H_{13}O_5 . NH_2$. Das *salzs. Dulcitamin* erhält man durch 6stündiges Erhitzen von 1 Th. Dulcitanmonochlorhydrin $C_6H_{11}ClO_4$ mit 10 Th. gesättigter alkoholischer Ammoniaklösung auf 100° : Dulcitamin.



$$C_6H_{11}ClO_4 + H_2O + NH_3 = C_6H_{13}O_5(NH_2), HCl.$$

Dabei wird etwas Dulcitan regenerirt und etwas Salmiak gebildet. Man trennt von letzterem durch absoluten Alkohol und überschichtet mit Aether, worauf das salzs. Dulcitamin in langen Nadeln auskrystallisirt. Es ist sehr leicht löslich in Alkohol und in Wasser, sehr wenig in Aetheralkohol. Seine Lösungen reagiren neutral und besitzen einen schwach süfsen Geschmack. Die durch Behandlung mit Silberoxyd daraus dargestellte freie Base hinterbleibt beim Verdampfen ihrer Lösung als krystallinisch erstarrender Syrup. Das Dulcitamin ist eine starke Base, die Ammoniak aus seinen Salzen austreibt, Lackmuspapier bläut und aus

(1) Bull. soc. chim. [2] **17**, 539; Compt. rend. **74**, 1406.

der Luft Kohlensäure anzieht. Seine Salze krystallisiren schwierig. Das *Platinsalz* $2(C_6H_{15}NO_5, HCl), PtCl_4$ ist sehr löslich in Wasser und absolutem Alkohol, unlöslich in Aether. Es krystallisirt in langen orangegelben Nadeln. Mit Goldchlorid bildet die Base ein schwierig krystallisirendes *Golddoppelsalz*. — Das Dulcitamin bildet sich auch bei Einwirkung von Ammoniak auf das Monochlorhydrin, Monobromhydrin, Dichlorhydrin und Dibromhydrin des Dulcits. Das Dulcitantetrabromhydrin liefert kein Dulcitamin.

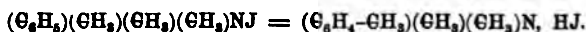
Synthese aromatischer Amine.

A. W. Hofmann (1) machte Mittheilung über Synthese aromatischer Monamine durch Atomwanderung im Molekül. Chlorwasserstoffs. und jodwasserstoffs. Methylanilin können stundenlang auf 220 bis 230° erhitzt werden, ohne sich zu verändern. Erhitzt man aber die beiden Salze auf 335°, so tritt die Methylgruppe aus dem Amidrest in den Benzolrest über und entsteht ein Salz eines *Toluidins*:



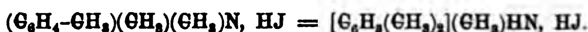
$$C_6H_5\text{-}NH(CH_3), HCl = CH_3\text{-}C_6H_4\text{-}NH_2, HCl.$$

Als chlorwasserstoffs. Methylanilin einen Tag lang auf 350° erhitzt wurde, entstand das salzs. Salz des bei 45° schmelzenden Toluidins, während das jodwasserstoffs. Methylanilin bei gleicher Behandlung das jodwasserstoffs. Salz eines flüssigen Toluidins lieferte. — Das Trimethylphenylammoniumjodid verwandelt sich unter dem Einflusse der Wärme zunächst in jodwasserstoffs. *Dimethyltoluidin* :



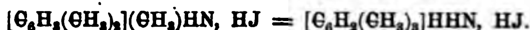
$$(C_6H_5)(CH_3)(CH_3)(CH_3)NJ = (C_6H_4\text{-}CH_3)(CH_3)(CH_3)N, HJ.$$

Dieses geht bei der weiteren Wirkung in jodwasserstoffs. *Methylxylidin* über :



$$(C_6H_4\text{-}CH_3)(CH_3)(CH_3)N, HJ = [C_6H_3(CH_3)_2](CH_3)HN, HJ.$$

Letzteres liefert dann jodwasserstoffs. *Cumidin* :



$$[C_6H_3(CH_3)_2](CH_3)HN, HJ = [C_6H_2(CH_3)_3]HHN, HJ.$$

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 704 u. 720; Berl. Acad. Ber. 1872, 588 u. 606; Monit. scientif. [3] 2, 849.

Synthese aromatischer Amine.

Das Trimethylphenylammoniumjodid kann längere Zeit auf 200° erhitzt werden, ohne eine durchgreifende Zersetzung zu erleiden. Erhitzt man es einen Tag lang auf 220 bis 230°, so erhält man eine schwach gefärbte Masse von Honigconsistenz. Wird jedoch bis zum Schmelzpunkt des Bleis (335°) erhitzt, so entsteht ein beim Erkalten zu einer braunen harten Krystallmasse erstarrendes Product. Dabei bilden sich erhebliche Mengen eines nicht brennbaren Gases. Die Producte, welche sich bei mäfsiger und bei hoher Temperatur bilden, sind wesentlich von einander verschieden. Sie wurden gesondert untersucht. Zur Untersuchung der beim Erhitzen auf 220 bis 230° gebildeten Amine wurde das entstandene Gemenge der Jodide mit Alkali zersetzt, das abgeschiedene braune Oel im Wasserdampfstrom destillirt und das übergegangene farblose, zwischen 200 und 280° siedende Oel fractionirt destillirt. Das auf diese Weise daraus abgeschiedene *Dimethyltoluidin* $(C_6H_4\text{-}CH_3)(CH_3)_2N$ ist eine farblose, bei 186° siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. 0·9324. Es bildet nur schwierig krystallisirende Salze. Das *Platinsalz* $C_{18}H_{28}N_2PtCl_6$ bildet ziemlich leicht lösliche dünne spatelförmige strohgelbe Krystalle. Das Dimethyltoluidin vereinigt sich bei 100° leicht mit Methyljodid zu *Trimethyltoluylammoniumjodid* $(C_6H_4\text{-}CH_3)(CH_3)_3NJ$, das aus heifsem Wasser in Nadeln auskrystallisirt, die an feuchter Luft leicht gelb werden, bei 210° schmelzen und sich bei dieser Temperatur zu zersetzen beginnen. Das *Platinsalz* $2[(C_6H_4\text{-}CH_3)(CH_3)_3NCl], PtCl_4$ bildet lange schwer lösliche orangegelbe Nadeln, deren Farbe sich bei 100° nicht ändert. Der zwischen 200 und 220° siedende Theil des Gemenges der Amine enthielt ein von dem vorigen verschiedenes Dimethyltoluidin, das durch Behandlung mit Methyljodid, Zersetzen des gebildeten Trimethyltoluylammoniumjodids (1) mit Silberoxyd

(1) Dieses wurde durch Zusatz von Alkali, Abtreiben flüchtiger Ver-

Synthese aromatischer Amine.

und Destilliren der Hydroxylverbindung abgeschieden wurde. Es ist eine farblose, bei 205° siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. 0·9368. Das *Platinsalz* desselben ist löslicher als das der bei 186° siedenden Base. Das zum Vergleich aus starrem Toluidin durch Behandlung mit Methyljodid, Zerlegung des Jodids der Ammoniumbase mit Silberoxyd und Destillation dargestellte Dimethyltoluidin war eine farblose, bei 210° siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. 0·938. Der Geruch desselben ähnelt dem der Base vom Siedep. 205°, ist aber von dem der bei 186° siedenden verschieden. Diese drei Dimethyltoluidine erstarren nicht bei —10°. Auf Zusatz von Wasser zu dem Product, welches bei der Einwirkung von überschüssigem Methyljodid auf den zwischen 195 und 220° siedenden Theil des Gemenges der Amine entstand, schied sich neben Methyljodid eine kleine Menge von *Dimethylxylidin* $[C_6H_3(CH_3)_2](CH_3)_2N$ ab (1). In der davon getrennten wässerigen Flüssigkeit, welche das Jodid des Trimethyltoluylammoniums enthält, ist noch eine gröfsere Menge von Dimethylxylidin als jodwasserstoffs. Salz vorhanden, das man daraus durch Versetzen mit Natronlauge und Destilliren mit Wasserdämpfen erhält. Es ist eine bei 196° siedende, bei —10° nicht erstarrende Flüssigkeit vom spec. Gew. 0·9293. Das *Platinsalz* krystallisirt in schiefrhombischen Säulen, welche zu messerförmigen Gestalten anwachsen. Mit Methyljodid verbindet sich das Dimethylxylidin erst bei längerem Erhitzen auf 150°, indem das Jodid des *Trimethylxylylammoniums* $[C_6H_3(CH_3)_2](CH_3)_3NJ$ entsteht. Es vereinigt sich jedoch stets nur ein sehr kleiner Theil, die gröfsere Menge bleibt

bindungen im Wasserdampfstrome, Aufnehmen der abgeprefsten Salzkuchen in Alkohol, Behandlung der Lösung mit Kohlensäure und Umkrystallisiren rein erhalten. — (1) Dieses Dimethylxylidin war offenbar fertig gebildet in dem ursprünglichen Amingemenge vorhanden, während sich das als jodwasserstoffs. Salz vorhandene erst aus *Monomethylxylidin* $[C_6H_3(CH_3)_2](CH_3)HN$ durch die Behandlung mit Methyljodid bildete.

unverbunden. Durch Einwirkung von Methyljodid auf das aus käuflichem Anilinöl durch fractionirte Destillation abgeschiedene Xylidin vom Siedepunkt 216⁰ entsteht ein Dimethylxylidin, das von obigem verschieden ist. Es siedet bei 203⁰ und vereinigt sich weit leichter mit Methyljodid zu Trimethylxylylammoniumjodid, das oft Tage lang flüssig bleibt, aber dann plötzlich erstarrt. — Es enthält demnach das ursprüngliche Amingemenge zwei verschiedene Dimethyltoluidine, Methylxylidin und kleine Mengen von Dimethylxylidin, wahrscheinlich auch noch Spuren methylirter Cumidine. — Das beim Erhitzen des Trimethylphenylammoniumjodids auf 335⁰ entstehende Product besteht hauptsächlich aus jodwasserstoffs. *Cumidin.* Behandelt man den Röhreninhalt mit Wasser und destillirt im Dampfstrom, so geht ein farbloses, gröfstentheils aus Kohlenwasserstoffen bestehendes Oel über. Der Destillationsrückstand liefert auf Zusatz von Aetznatron und Destilliren im Wasserdampfstrom das rohe, nach mehrmaligem Fractioniren gröfstentheils zwischen 217 und 230⁰ siedende Cumidin, welches durch Umkrystallisiren des salzs. Salzes gereinigt wird. Das daraus abgeschiedene Cumidin $[C_6H_2(CH_3)_3]H_2N$ ist eine bei 225 bis 227⁰ siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. 0·9633. Beim Erhitzen mit Quecksilberchlorid bildet sich keine Spur von rothem Farbstoff, aber auf Zusatz von Anilin entsteht eine carmoisinrothe Färbung. Das aus diesem Cumidin mittelst Methyljodid erhaltene *Dimethylcumidin* $[C_6H_2(CH_3)_3](CH_3)_2N$ siedet bei 213 bis 214⁰, erstarrt nicht bei —10⁰ und besitzt das spec. Gew. 0·9076. Es bildet mit Säuren sehr lösliche Salze und liefert ein gut krystallisirendes *Platinsalz* $\{[C_6H_2(CH_3)_3](CH_3)_2N, HCl\}_2, PtCl_4$. Mit Methyljodid verbindet sich das Dimethylcumidin nicht. Aus der kleinen Menge ganz hoch siedender Basen wurde ein Amin von der Zusammensetzung $C_{11}H_{17}N$, wahrscheinlich $[C_6(CH_3)_5]H_2N$, isolirt. Endlich tritt bei dieser Reaction auch noch ein gut krystallisirender Kohlenwasserstoff auf, welcher bei 136⁰ schmilzt, bei 230 bis

Synthese aromatischer Amine.

240° siedet und die Formel $C_{12}H_{18} = C_6(CH_3)_6$ zu besitzen scheint.

Secundäre aromatische Monamine.

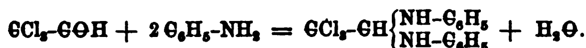
Ch. Girard und G. Vogt (1) haben Ihre (2) Untersuchung über die beim Erhitzen primärer Monamine mit dem salzs. Salz eines primären Monamins entstehenden secundären Monamine fortgesetzt. Das durch Erhitzen von Naphtylamin (3) mit salzs. Xylidin (4) erhaltene *Xylylnaphtylamin* $(C_8H_9)(C_{10}H_7)HN$ war eine dicke, sich rasch bräunende, unter einem Druck von 15 mm bei 243 bis 245° siedende Flüssigkeit. — Das *Dinaphtylamin* $(C_{10}H_7)_2HN$ krystallisirt aus Alkohol oder Benzol in Krystallen von quadratischem Habitus. Es schmilzt bei 113° und siedet unter einem Druck von 15 mm bei 310 bis 315°. — *Phenylxylidin* $(C_6H_5)(C_8H_9)HN$ wurde erhalten durch Erhitzen von Xylidin mit salzs. Anilin. Unter einem Druck von 485 mm siedet es bei 278 bis 282°, unter 15 mm Druck bei 173°. Schmelzp. 52°. Es löst sich, wie die vorher beschriebenen Amine, in Alkohol, Benzol, Aether und leichtem Petroleumöl. Das *salzs. Salz* erhält man am besten durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die Lösung des Amins in Benzol. — Das *Toluylxylidin* $(C_7H_7)(C_8H_9)HN$ krystallisirt aus der alkoholischen Lösung in langen weifsen seideglänzenden leichten Nadeln, die bei 70° schmelzen. Im Vacuum siedet es bei 194°, unter 487 mm Druck bei 298 bis 302°. — Das *Dixylidin* $(C_8H_9)_2HN$, welches Girard und Vogt durch Erhitzen von Xylidin mit salzs. Xylidin erhielten, war ein Gemenge zweier isomerer Körper, von denen der eine flüssig ist, während der andere krystallisirt und bei 162° schmilzt.

(1) Bull. soc. chim. [2] 18, 67. — (2) Jahresber. f. 1871, 718; vgl. 707. — (3) Das zur Darstellung der Naphtylabkömmlinge benutzte Naphtylamin schmolz bei 49·5 bis 50° und destillirte unter einem Druck von 528 mm bei 276 bis 277°. — (4) Dasselbe war aus dem bei 139° siedenden Gemenge der beiden isomeren Xylole dargestellt.

E. Lucius (1) beobachtete, dafs reines Anilin bei — 8° erstarrt. A. W. Hofmann (2) bestätigt diese Angabe. Anilin.

Nach C. Liebermann (3) liefert weder Anilin noch Paratoluidin beim Erhitzen mit Wasser auf 240° das entsprechende Phenol (4). Anilin (und Paratoluidin) gegen Wasser.

Nach O. Wallach (5) wirkt Chloral sehr heftig auf Anilin (6) ein, indem *Trichloräthylidendiphenylamin* entsteht: Anilin gegen Chloral.



$$CCl_3{-}COH + 2\,C_6H_5{-}NH_2 = CCl_3{-}CH\begin{cases}NH{-}C_6H_5\\NH{-}C_6H_5\end{cases} + H_2O.$$

Zweckmäfsig setzt man vor dem Erkalten des Reactionsproductes eine geringe Menge Alkohol zu und erhält dann beim Erkalten sogleich Krystalle, während sonst die Masse oft lange halbfest und klebrig bleibt. Das Trichloräthylidendiphenylamin krystallisirt aus Alkohol in Drusen von wetzsteinförmigen Krystallen, aus Aetheralkohol in wohlausgebildeten Prismen. Eine schwache Färbung haftet ihnen hartnäckig an. Es ist unlöslich in Wasser und zersetzt sich beim Kochen mit Wasser oder Alkohol unter Entwickelung eines an Cyanphenyl erinnernden Geruches. Es schmilzt bei 100 bis 101°, zersetzt sich aber schon durch längeres Erwärmen bei dieser Temperatur unter Bräunung; bei 150° verkohlt es. Gegen Säuren ist es höchst unbeständig. Die Lösung in Salzsäure giebt auf Zusatz von Platinchlorid eine Fällung von Anilinplatinsalmiak, das in grofsen breiten Krystallblättern erhalten wurde. Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure schwärzt es sich, indem Chloral und Schwefligsäureanhydrid entweicht. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in seine Lösung in Benzol scheidet sich salzs. Anilin ab und die davon getrennte Flüssigkeit hinterläfst beim Abdestilliren des Benzols ein helles schweres, in Wasser und Säuren unlösliches Oel, das über Chlorcalcium zäh und fest wird und sich beim

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 154. — (2) Daselbst. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 146. — (4) Jahresber. f. 1870, 540. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 251. — (6) Jahresber. f. 1871, 704.

Destilliren zersetzt. Mit wässerigen Alkalien zersetzt sich das Triäthylidendiphenylamin langsam, indem dabei keine merkliche Chloroformabspaltung stattfindet. Mit alkoholischer Kalilauge zersetzt es sich augenblicklich unter Auftreten des Geruches nach Isonitril. — Auch D. Amato (1) beobachtete die Bildung von Triäthylidendiphenylamin bei Einwirkung von Chloral auf Anilin.

Dibromanilin.

V. Meyer und O. Stüber (2) haben nachgewiesen, dafs das Dibromanilin (3), welches man durch Nitriren von festem Dibrombenzol und Reduction mit Zinn und Salzsäure erhält, verschieden (4) ist von dem Dibromanilin (5), das beim Bromiren von Acetanilid und Behandeln mit Kali entsteht. Die aus dem nitrirten Dibrombenzol erhaltene Base wurde entweder durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf, oder durch Umkrystallisiren des Nitrates aus Wasser gereinigt. Schliefslich wurde die freie Base aus Alkohol umkrystallisirt. Sie löst sich nicht in Wasser, dagegen sehr leicht in Alkohol, aus dem sie beim Verdunsten sich in atlasglänzenden, zu Warzen vereinigten Prismen ausscheidet, die bei 51 bis 52° schmelzen. Aus der heifsen alkoholischen Lösung scheidet sie sich beim Erkalten meist als Oel ab, das zuweilen noch mehrere Stunden flüssig bleibt. Es besitzt einen widerwärtigen, dem Naphtylamin ähnlichen Geruch. Die Salze zersetzen sich sehr leicht in die Säure und die freie Base. Das *salpetersaure Salz* ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich und krystallisirt aus warmem in perlmutterglänzenden Blättchen.

Bromnitroamidobenzol.

V. Meyer und C. Wurster (6) haben Nitrodibrombenzol $G_6H_3(NO_2)Br_2$, welches durch Kochen von festem Dibrombenzol mit rauchender Salpetersäure dargestellt war,

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 291 (Corresp.). — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 55. — (3) Jahresber. f. 1864, 523. — (4) Jahresber. f. 1871, 708. — (5) Jahresber. f. 1862, 337. — (6) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 632.

mehrere Stunden lang mit concentrirtem alkoholischem Ammoniak auf 200 bis 210° erhitzt und als Reactionsproduct *Bromnitroamidobenzol* $C_6H_3Br(NO_2)NH_2$ erhalten. Es gelang nicht, durch längeres Erhitzen auch das zweite Bromatom durch die Amidogruppe zu ersetzen; bei Anwendung höherer Temperatur trat Verkohlung ein. Zur Isolirung des Bromnitroamidobenzols wird der Röhreninhalt mit rauchender Salzsäure vermischt und das gebildete Harz mehrmals mit rauchender Salzsäure ausgekocht. Beim Eingiefsen der vereinigten rothbraunen Lösungen in Wasser scheidet sich das Bromnitroamidobenzol in Nadeln aus, welche zur vollständigen Reinigung in Aether gelöst werden, wobei etwas Harz zurückbleibt. Die durch Verdunsten des Aethers erhaltene Krystallmasse wird nochmals in rauchender Salzsäure gelöst und durch kaltes Wasser ausgefällt. Das Bromnitroamidobenzol bildet orangefarbene verfilzte Nadeln, welche bei 104·5° schmelzen und ohne Zersetzung sublimirbar sind. Mit Wasserdämpfen ist es reichlich flüchtig. In Alkohol und in Aether ist es leicht, in kaltem Wasser wenig löslich, während es von heifsem Wasser reichlicher gelöst wird. Es bildet keine Salze. In concentrirter Salzsäure und Salpetersäure löst es sich leicht auf und wird durch Wasser aus diesen Lösungen wieder abgeschieden. In verdünnter Salzsäure löst es sich beim Kochen auf und krystallisirt beim Erkalten unverändert wieder aus. Die Lösung in Salzsäure ertheilt einem Fichtenholzspahn eine gelbe, an der Luft sofort rothwerdende Färbung. Die kochende wässerige Lösung färbt Wolle und Seide schön gelb und diese Farbe wird durch Seife nicht entfernt. Sehr wahrscheinlich kommt dem beschriebenen Bromnitroamidobenzol die Constitutionsformel

$$C_6H_3\begin{cases} NH_2 & [1] \\ NO_2 & [2] \\ Br & [4] \end{cases}$$

zu (1). — Meyer und Wurster haben

Bromnitroamidobenzol.

(1) Da die Constitution des festen Dibrombenzols durch Ueber-

Bromnitroamidobenzol.

dieses Bromnitroamidobenzol durch Reduction mit Zinn und Salzsäure und Behandlung des entstandenen *Bromdiamidobenzols* mit Natriumamalgam in das von Griefs (1) dargestellte, bei 99° schmelzende *Phenylendiamin* $C_6H_4(NH_2)_2$ übergeführt. Für letzteres wäre demnach die Formel $C_6H_4\begin{matrix}NH_2 & [1] \\ NH_2 & [2]\end{matrix}$ wahrscheinlich, und stünde diese Annahme im Einklange damit, dafs dieses bei 99° schmelzende Phenylendiamin aus den beiden isomeren Diamidobenzoësäuren:



$$C_6H_3\begin{cases}CO_2H & [1] \\ NH_2 & [2] \\ NH_2 & [3]\end{cases} \quad \text{und} \quad C_6H_3\begin{cases}CO_2H & [1] \\ NH_2 & [3] \\ NH_2 & [4]\end{cases},$$

welche sich beide von der 1,3 Amidobenzoësäure ableiten, beim Destilliren derselben entsteht, indem dabei Kohlensäure abgespaltet wird.

Nitroanilin.

J. Fr. Walker und Th. Zincke (2) erhielten ein drittes Nitroanilin durch Erhitzen des von Hübner und Alsberg (3) beschriebenen γ-Bromnitrobenzols mit alkoholischem Ammoniak. Dieses γ-Bromnitrobenzol bildet sich in geringer Menge neben α-Bromnitrobenzol beim Eintragen von Brombenzol in kalte rauchende Salpetersäure. Die gröfste Ausbeute an γ-Bromnitrobenzol erhält man durch Anwendung einer Salpetersäure von 1·5 spec. Gew. und Nitriren bei einer Temperatur von 90 bis 95°. Beide Bromnitrobenzole werden durch 10 bis 15stündiges Erhitzen mit concentrirtem alkoholischem Ammoniak auf 180 bis 190° in Nitraniline übergeführt. Das α-Bromni-

führung desselben in Paraxylol und Terephtalsäure bekannt (1, 4) ist, so kann das Mononitroderivat nur die durch die Formel $C_6H_3\begin{cases}Br & [1] \\ NO_2 & [2] \\ Br & [4]\end{cases}$ ausgedrückte Constitution haben. Da nun sehr wahrscheinlich das der Nitrogruppe benachbarte Bromatom bei Einwirkung von Ammoniak durch die Amidogruppe ersetzt wird, so ergiebt sich für das Bromnitroamidobenzol die oben angeführte Constitutionsformel. — (1) Jahresber. 1871, 710; dieser Bericht S. 689. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 114. — (3) Jahresber. f. 1870, 517.

trobenzol (Schmelzp. 125⁰) liefert hierbei ein Nitranilin, welches mit dem von Arppe (1) beschriebenen und von Hofmann (2) aus Acetanilid dargestellten identisch ist. Schmelzp. 146⁰. Das andere Bromnitrobenzol (Schmelzp. 37 bis 38⁰) liefert die von Walker und Zincke als *Metanitranilin* bezeichnete Verbindung. In Wasser und in Alkohol ist letzteres bei Weitem löslicher. Die Lösungen sind intensiv gelb und theilen diese Farbe auch der Haut mit. Mit Wasserdämpfen verflüchtigt es sich leichter wie die beiden anderen Modificationen. Eine heifse wässerige Lösung trübt sich beim Erkalten durch Ausscheidung gelber Oeltröpfchen; später verwandeln sich letztere in dunkelgelbe lange feine Nadeln, die bei 66⁰ schmelzen. In kleinen Mengen verflüchtigt es sich beim Erhitzen unzersetzt. Mit Säuren bildet es deutlich gelb gefärbte Salze von geringer Beständigkeit. Die Lösung in concentrirter Salzsäure giebt beim freiwilligen Verdunsten lange gelbliche Nadeln des *salzs. Salzes.* Die Lösung in verdünnter Schwefelsäure scheidet beim Verdampfen keine Krystalle aus. Das *salpeters. Salz* krystallisirt beim vorsichtigen Verdunsten seiner Lösung in kleinen gelben Nadeln. Salpetersäure von 1·5 spec. Gew. löst das Metanitranilin scheinbar ohne Veränderung; auf Zusatz von Wasser tritt Anfangs keine Trübung ein, nach einiger Zeit setzen sich jedoch rothe Flocken aus der Lösung ab.

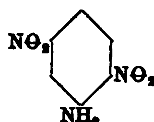
Nitroanilin.

H. Salkowski (3) erhielt durch 3 bis 4stündiges Erhitzen von Dinitroanisol (4) mit wässerigem Ammoniak

Dinitroanilin aus Dinitroanisol.

(1) Jahresber. f. 1855, 542. — (2) Jahresber. f. 1863, 421. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 872. — (4) Das zu diesen Versuchen benutzte *Dinitroanisol* war bei der Darstellung von Chrysanissäure, d. h. beim Kochen von Nitroanissäure mit starker Salpetersäure erhalten worden. Schmelzp. 86 bis 87⁰. Dasselbe Dinitroanisol entsteht beim Kochen von Dinitroanissäure mit Salpetersäure unter Abspaltung von Kohlensäure. Von wässerigem oder alkoholischem Ammoniak wird es weder bei gewöhnlicher Temperatur noch beim Kochen damit angegriffen.

Dinitroanilin aus Dinitroanisol. (spec. Gew. = 0·93) auf 110 bis 120° das Dinitroanilin (Schmelzp. 175°), welches mit dem bis jetzt bekannten (1) identisch ist. Bei Behandlung seiner alkoholischen Lösung mit salpetriger Säure liefert es das bei 87° schmelzende Dinitrobenzol. Sieht man die Parastellung (1, 4) des Dinitrobenzols als erwiesen an, so folgt aus der Ueberführung des Dinitroanilins in Dinitrobenzol die Parastellung der Nitrogruppen in ersterem und, da es nur *ein* Dinitroanilin mit Parastellung der Nitrogruppen geben kann, auch die einzig mögliche Formel :

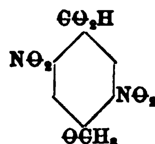


Daraus ergiebt sich, da auch den beiden Seitenketten der Anissäure die Parastellung zukommt, die Constitution folgender Verbindungen :

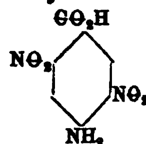
Dinitroanisol



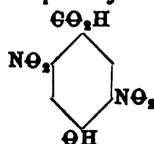
Dinitroanissäure



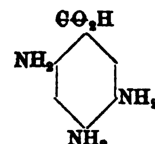
Chrysanissäure



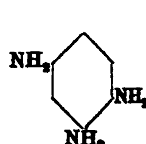
Dinitroparaoxybenzoësäure



Triamidobenzoësäure



Triamidobenzol



Da dieses Dinitroanisol durch Behandlung mit Salpeterschwefelsäure in das Trinitroanisol übergeht, welches identisch ist mit dem Pikrinsäuremethyläther, so müssen die Nitrogruppen in der *Pikrinsäure* die Stellung 1, 2, 4 haben. — An diese Abhandlung knüpft Salkowski unter

(1) Jahresber. f. 1871, 708.

Bezugnahme auf die von Zincke und Sintenis (1) hierüber geäufserten Ansichten Betrachtungen über die Constitution des Griefs'schen *Phenylendiamins* (2), bezüglich welcher wir auf die Abhandlung verweisen müssen.

Nach A. W. Hofmann (3) ist das Dimethylanilin (4) $(C_6H_5)(CH_3)(CH_3)N$ eine bei 192° siedende, bei + 0·5° erstarrende Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,9553. Es liefert ein in wohlausgebildeten Tafeln krystallisirendes Platinsalz. Dimethylanilin.

G. Krell (5) erhielt durch Einwirkung von Chlor und von Salpetersäure auf Dimethylanilin die folgenden Verbindungen. Das *Monochlordimethylanilin* $(C_6H_4Cl)(CH_3)_2N$ ist eine farblose, stark lichtbrechende, bei ca. 212° siedende Flüssigkeit. Mit Salzsäure giebt es ein sehr zerfliefsliches schwer krystallisirendes Salz. Das Platinchloriddoppelsalz krystallisirt gut. Andere Salze krystallisiren nicht. — Das *Dichlordimethylanilin* $(C_6H_3Cl_2)(CH_3)_2N$ ist eine farblose, stark lichtbrechende, bei 234° siedende Flüssigkeit von basischen Eigenschaften. Von Salzen krystallisirt nur das Platindoppelsalz. — Das *Trichlordimethylanilin* $(C_6H_2Cl_3)(CH_3)_2N$ bildet farblose, bei 32° schmelzende Nadeln. Es siedet unzersetzt bei 257° und giebt mit den meisten Säuren gut krystallisirbare Salze. — Das *Dinitrodimethylanilin* $[C_6H_3(NO_2)_2](CH_3)_2N$ krystallisirt in gelblichen wohlausgebildeten rhombischen Blättchen, welche beim Erhitzen verpuffen. Schmelzp. 105°. — Das *Trinitrodimethylanilin* $[C_6H_2(NO_2)_3](CH_3)_2N$ entsteht aus der vorigen Verbindung durch längeres Kochen mit Salpetersäure. Es bildet gelbe perlmutterglänzende Schüppchen. Schmelzp. 115°. Dimethylanilinderivate.

L. Dusart und Ch. Bardy (6) erhielten bei 30stündigem Erhitzen von 150 g Phenol, 50 g Salmiak und 25 g rauchender Salzsäure auf 310 bis 320° Monochlorbenzol, Diphenylamin und wenig Anilin. Sie nehmen an, dafs Diphenylamin.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 794; — (2) Vgl. diesen Bericht S. 686. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 705. — (4) Jahresber. f. 1867, 502. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 878. — (6) Compt. rend. 74, 188.

Diphenylamin. hierbei zuerst durch die Einwirkung der Salzsäure auf das Phenol Monochlorbenzol entstehe, dieses auf den Salmiak unter Bildung von salzs. Anilin einwirke und letzteres durch überschüssiges Monochlorbenzol in Diphenylamin übergeführt werde. Hieran anknüpfend theilen Ch. Girard und G. de Laire (1) mit, dafs schon bei 10 bis 12stündigem Erhitzen von salzs. Anilin auf 300 bis 340° Diphenylamin gebildet wird, wonach die Annahme von Dusart und Bardy, dafs sich das Monochlorbenzol an der Reaction betheilige, als nicht erwiesen erscheint. Girard und de Laire erhitzten Monochlorbenzol und Salmiak 15 Stunden lang auf 300 bis 340, aber es fand durchaus keine Einwirkung statt. Diphenylamin entsteht beim Erhitzen von Anilin mit Monobrombenzol oder Monojodbenzol nur dann, wenn letztere eine Spur freie Säure oder das Anilin eine geringe Menge eines Anilinsalzes enthielt. — Dusart und Bardy gaben früher an, dafs beim Erhitzen von trockenem phenolsulfos. Natrium mit Anilin auf 225° Diphenylamin gebildet werde. Nach Girard und de Laire ist diese Angabe irrig und man erhält nur dann Diphenylamin, wenn eine geringe Menge eines Anilinsalzes dabei zugegen ist; in diesem Falle aber entsteht das Diphenylamin nur durch die Einwirkung des Anilinsalzes auf das Anilin. Dusart und Bardy (2) erwidern hierauf, ohne neue Beweisgründe für die Richtigkeit Ihrer Angaben beizubringen. Girard und de Laire (3) geben zum Schlufs noch eine Uebersicht über die erwähnten irrigen Angaben von Dusart und Bardy.

Nach V. Merz und W. Weith (4) krystallisirt Diphenylamin aus heifsem Ligroïn in glänzenden grofsen, dem Naphtalin gleichenden Blättern, die bei 54° schmelzen. Beim Erwärmen zeigt es einen deutlichen Blumengeruch.

(1) Compt. rend. **74**, 811. — (2) Compt. rend. **74**, 1050. (3) Compt. rend. **74**, 1254. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, . (Corresp.).

Concentrirte Schwefelsäure wirkt auf Diphenylamin (Verhältnifs 6 : 5) langsam bei 150 bis 160° ein. Die Reactionsmasse enthält neben unangegriffenem Diphenylamin eine *Mono*-und eine *Disulfosäure*, die sich durch ihre Baryumsalze leicht trennen lassen. Das Baryumsalz der Monosulfosäure $(C_{12}H_{10}NSO_3)_2Ba$ ist in Wasser nur wenig löslich und krystallisirt daraus in kleinen compacten Blättern, während das Baryumsalz der Disulfosäure $(C_{12}H_9NS_2O_6)Ba + 2 H_2O$ von Wasser leicht gelöst wird und blumenkohlartige Massen bildet. Aehnliche Löslichkeitsverhältnisse zeigen die Bleisalze. Das Bleisalz der Monosulfosäure $(C_{12}H_{10}NSO_3)_2Pb$ bildet feine seideglänzende Nadeln. Das Kaliumsalz $C_{12}H_{10}NSO_3 . K$ krystallisirt aus Weingeist in weifsen glänzenden Blättern. Die verschiedenen Salze wie auch die freien Säuren sind sehr beständig; letztere liefern beim Erhitzen ihrer Lösungen in Salzsäure erst oberhalb 200° hauptsächlich Diphenylamin und Schwefelsäure. Oxydationsmittel veranlassen charakteristische Färbungen. Werden die beiden Sulfosäuren resp. deren Salze mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, so entsteht eine violette Lösung; Diphenylamin erzeugt unter gleichen Umständen eine rein blaue Färbung. Setzt man zu Lösungen der Sulfosäuren etwas chlors. Kalium und dann überschüssige Salzsäure, so werden sie auch bei starker Verdünnung intensiv violett. Kaliumpermanganat ruft in schwach salzs. Lösungen der Monosulfosäure eine lebhaft grüne Farbe hervor, die, während grüne Flocken ausfallen, allmählich in gelb übergeht. — Das *Acetyldiphenylamin* $(C_6H_5)_2(C_2H_3O)N$, aus Acetylchlorid und Diphenylamin erhalten, bildet grofse perlmutterglänzende, meist keilförmig gestaltete Tafeln vom Schmelzp. 99·5°. Von Schwefelkohlenstoff wird Diphenylamin auch bei 270° kaum angegriffen. Bei Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Diphenylamin entsteht neben salzs. Diphenylamin das Urethan $(C_6H_5)_2N(CO_2 . C_2H_5)$, das aus Ligroïn in farblosen Prismen krystallisirt, die zuerst bei 72°, dann, wenn man längere Zeit im Schmelzen erhalten

Diphenylamin.

hat, bei 66° schmelzen. Durch kochendes Anilin wird das Urethan nicht zersetzt.

Triphenylamin.

Nach einer weiteren Mittheilung von V. Merz und W. Weith (1) entsteht Diphenylamin und Triphenylamin, wenn man Kalium (2) in Anilin auflöst und das Reactionsproduct mit Brombenzol erhitzt. Das Triphenylamin $(C_6H_5)_3N$ bildet dicke grofse tafelförmige Krystalle, welche sich in Weingeist nur spärlich, leichter in Ligroïn lösen. Es ist völlig neutral. Schmelzp. 126 bis 127°. Es destillirt bei hoher Temperatur unzersetzt. Aehnlich wie aus Anilin kann das Triphenylamin auch aus Diphenylamin erhalten werden.

Chlorwasserstoffs. Fucusanilin.

Nach J. Stenhouse (3) krystallisirt *chlorwasserstoffs. Fucusanilin* in purpurfarbigen Nadeln. Es gleicht der entsprechenden Furfurolverbindung (4).

Amidosulfophenol.

Nach einer vorläufigen Mittheilung von L. Glutz und L. Schrank (5) wird Nitrobenzolsulfosäure durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid in das entsprechende Chlorid $(C_6H_4NO_2)SO_2Cl$ übergeführt. Dasselbe ist in Wasser ganz unlöslich, in kochendem Alkohol unter theilweiser Zerzetzung löslich und krystallisirt aus Aether oder Benzol in grofsen glasglänzenden Prismen, die weit unter 100° schmelzen. Wird es mit Zinn und Salzsäure reducirt, so entstehen daraus, je nach den Umständen, zwei verschiedene Zinndoppelsalze, ein leicht lösliches und ein schwer lösliches. Das erstere enthält die Salzsäureverbindung des *Amidosulfophenols* $(C_6H_4NH_2)SH,HCl$, die in kleinen weifsen weichen Nadeln erhalten wird. In Alkohol und Wasser sind dieselben leicht löslich, in Aether unlöslich. Aetzende, kohlens. und essigs. Alkalien scheiden die freie Base in Oeltropfen aus. Quecksilberchlorid bewirkt einen weifsen flockigen, bald in Krystalle übergehenden Niederschlag;

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 646 (Corresp.). — (2) Natrium wirkt auf Anilin nicht ein. — (3) Chem. News 24, 303. — (4) Jahresber. f. 1870, 763. — (5) J. pr. Chem. [2] 2, 223.

zinnhaltigen Lauge direct das *salzs. Paraphenylendiamin*-essigs. Blei giebt eine gelbe, essigs. Kupfer eine graugelbliche Ausscheidung. Auf Zusatz von Eisenchlorid setzt sich ein Oxydationsproduct in kleinen Wärzchen ab.

P. Weselsky (1) hat salzs. Monoamidoresorcin durch Behandlung des von Ihm (2) beschriebenen Mononitroresorcins mit Zinn und Salzsäure dargestellt. Eine Zinndoppelverbindung konnte nicht erhalten werden. Wird die mit Schwefelwasserstoff vom Zinn befreite Flüssigkeit im Vacuum verdunstet, so scheidet sich das salzs. Monoamidoresorcin in grofsen glänzenden farblosen Krystallen von der Zusammensetzung $C_6H_3(NH_2)(OH)_2,HCl + 2H_2O$ aus, welche nach Messungen von Ditscheiner dem monoklinen System angehören. Comb.: — mPn. + mPn. ∞P. (∞P∞). 0P. Es ist der Winkel von ∞P′ : (∞P∞) = 120°30′; ∞′P : ∞P′ = 118°35′; ∞P′ : 0P = 100°25′; ∞′P : 0P = 79°55′. Die Pyramidenflächen sind stark gekrümmt. In einer stark verdünnten Lösung dieses Salzes erzeugt Eisenchlorid nur eine intensiv rothbraune Färbung, in concentrirter Lösung zuerst eine tiefbraune Färbung, worauf sich bald ein schwarzer undeutlich krystallinischer Schlamm ausscheidet. Salpetersäure färbt die Lösung des salzs. Amidoresorcins granatroth. Salpeters. Silber giebt zuerst damit eine Fällung von Chlorsilber, dann tritt eine Reductionserscheinung ein. Versetzt man die wässerige Lösung des salzs. Salzes mit Alkalilauge, so färbt sie sich erst blau, dann grün und schliefslich gelbbraun. Monoamidoresorcin.

Th. Zincke und Fr. Sintenis (3) haben Dinitrobrombenzol vom Schmelzp. 72° in Paraphenylendiamin übergeführt. Bei Behandlung des Dinitrobrombenzols mit Zinn und Salzsäure werden nicht allein die beiden Nitrogruppen amidirt, es wird auch zugleich das Brom durch Wasserstoff ersetzt und man erhält beim Eindampfen der Paraphenylendiamin.

(1) Ann. Chem. Pharm. **164**, 6. — (2) Dieser Bericht S. 408. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. **1872**, 791.

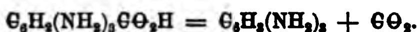
Paraphenylendiamin. *Zinnchlorid* $C_6H_4(NH_2)_2, 2HCl + SnCl_4$ in kleinen Krystallen, die durch Auswaschen mit Salzsäure von der Mutterlauge befreit werden. Löst man die Krystallmasse in wenig Wasser, fügt concentrirte Salzsäure zu und läfst ruhig stehen, so scheidet sich das Salz in gut ausgebildeten gelblichen glänzenden Prismen ab. Das aus diesem Zinnsalz dargestellte und durch wiederholtes Lösen in wenig Wasser und Ausfällen mit concentrirter Salzsäure gereinigte *salzs. Paraphenylendiamin* $C_6H_4(NH_2)_2, 2HCl$ krystallisirt beim Verdunsten der wässerigen Lösung in compacten concentrisch gehäuften Krystallen; die Lösung färbt sich während des Verdunstens sehr dunkel. Salzsäure fällt das Salz in Gestalt feiner weifser Nadeln. Das *Zinnchlorürdoppelsalz* krystallisirt in langen seideglänzenden, das *Platindoppelsalz* in glänzenden Nadeln. Das aus dem salzs. Salz durch Lösen in wenig Wasser, Versetzen mit kohlens. Kalium und Ausschütteln mit Aether erhaltene und durch Rectification gereinigte *Paraphenylendiamin* schmolz bei 61 bis 62° und hatte den Siedep. 276 bis 277° (Thermometerkugel im Dampf; Barometerstand nahezu normal). Es blieb nach der Destillation lange flüssig, war es aber einmal erstarrt, so wurde es nach dem Schmelzen und selbst nach dem Destilliren wieder rasch fest. Das zum Vergleich aus Dinitrobenzol dargestellte Paraphenylendiamin erwies sich in Allem mit dem aus Dinitrobrombenzol erhaltenen identisch. Da bei weiterer Nitrirung des Orthonitrobrombenzols (Schmelzp. 125°) und Metanitrobenzols (Schmelzp. 38°) nach Walker und Zincke (1) das *Dinitrobrombenzol* vom Schmelzp. 72° entsteht, so mufs man, wenn man dem Paraphenylendiamin resp. dem Dinitrobenzol die Stellung 1,4 zuerkennt, für das Dinitrobrombenzol vom Schmelzp. 72° die Stellung 1, 3, 6 (Br an Platz 1) annehmen.

Triamidobenzol. H. Salkowski (2) erhielt durch Destillation von

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 117. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 22.

Triamidobenzol.

Triamidobenzoësäure aus Chrysanissäure (1) ein Triamidobenzol $C_6H_3(NH_2)_3$ (2) :



$$C_6H_2(NH_2)_3CO_2H = C_6H_3(NH_2)_3 + CO_2.$$

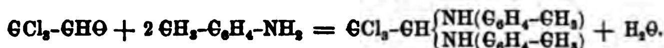
Zur Darstellung desselben destillirt man eine Mischung der bei 100° getrockneten Säure mit dem zehnfachen Gewicht feinen Glaspulvers aus Retorten von schwer schmelzbarem Glas. Die Ausbeute beträgt etwa 73 Proc. der theoretischen Menge. Man reinigt das Product durch Destillation. Das Triamidobenzol bildet eine feste dunkelrothe strahligkrystallinische Masse, die sich bei längerem Aufbewahren etwas dunkler färbt, im Uebrigen aber nicht verändert. Es schmilzt bei ca. 103 bis 104° und destillirt bei ca. 300° unzersetzt, verflüchtigt sich aber schon bei 100° merklich unter Entwickelung eines schwachen, entfernt an Anilin erinnernden Geruches. Es ist sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether und krystallisirt aus den beiden letzteren Lösungsmitteln, aber wie es scheint erst nach vollständigem Verdampfen derselben. Die concentrirte wässerige Lösung reagirt alkalisch, giebt mit Eisenchlorid eine anfangs dunkelviolette, dann braune Fällung, mit Lösungen von unterchlorigs. Salzen rothbraune, bald mifsfarbig werdende Niederschläge und reducirt neutrale oder ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte. Concentrirte Natronlauge scheidet aus derselben die freie Base in Form kleiner Tröpfchen ab, die sich bald in kleine schmale rhombische und sechsseitige Täfelchen verwandeln. Mit cencentrirter Schwefelsäure und einer Spur Salpetersäure giebt das Triamidobenzol nach einigen Minuten eine tiefblaue Lösung, welche Färbung auf Zusatz von Wasser verschwindet. Das *salzs. Triamidobenzol* $C_6H_3(NH_2)_3$, 2 HCl wird auf Zusatz von rauchender Salzsäure aus seiner concentrirten Lösung in hell silbergrauen feinen Nadeln ausgefällt. Natronlauge scheidet daraus die Base in derselben Weise

(1) Vgl. diesen Bericht : „Amidosäuren". — (2) Vgl. diesen Bericht S. 638.

wieder ab, wie aus der wässerigen Lösung. Das *schwefels. Triamidobenzol* $C_6H_3(NH_2)_3,H_2SO_4 + 2H_2O$ wird durch Lösen von Triamidobenzol in verdünnter Schwefelsäure und Versetzen mit viel Alkohol in grofsen, fast farblosen Krystallblättern erhalten.

Toluidin gegen Chloral.

Nach O. Wallach (1) löst sich krystallisirtes Toluidin unter Wärmeentbindung in Chloral auf, indem *Trichloräthylidenditoluylamin* gebildet wird :



$$CCl_3\text{-}CHO + 2\,CH_3\text{-}C_6H_4\text{-}NH_2 = CCl_3\text{-}CH\begin{cases}NH(C_6H_4\text{-}CH_3)\\NH(C_6H_4\text{-}CH_3)\end{cases} + H_2O.$$

Aus Aether krystallisirt die beim Erkalten erstarrte Masse in durchsichtigen Prismen, die bei 114 bis 115° schmelzen, sich aber schon bei längerem Erhitzen auf 100° zersetzen. Es läfst sich nicht destilliren. Fügt man bei der Darstellung dieser Verbindung zu der noch warmen Reactionsmasse etwas Alkohol zu, so erhält man namentlich aus der Mutterlauge grofse Tafeln von *Trichloräthylidenäthoxyltoluylamin* $CCl_3\text{-}CH\begin{cases}OC_2H_5\\NH(C_6H_4\text{-}CH_3)\end{cases}$, welche in Alkohol und Aether äufserst leicht löslich sind und durch ihre gröfsere Löslichkeit von Trichloräthylidenditoluylamin getrennt werden können. Es krystallisirt aufserordentlich leicht, am besten aus Aether, welcher mit etwas Alkohol versetzt ist. Man erhält daraus harte dicke zollgrofse Krystalle. Es schmilzt bei 76 bis 77°, erstarrt aber nach dem Schmelzen schwierig. Es läfst sich nicht unzersetzt destilliren. In Wasser ist es unlöslich und zersetzt sich beim Kochen damit allmälig unter Entwickelung eines unangenehmen Geruches. Gegen wässerige Alkalien ist es in der Kälte ziemlich beständig. Wässerige Säuren spalten daraus Toluidinsalz ab. Beim Schmelzen von Toluidin mit Chloralalkoholat entsteht das Trichloräthylidentoluylamin. Dieses scheint beim Kochen mit Alkohol in das Trichloräthylidenäthoxyltoluylamin überzugehen.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 252.

Derivate der isomeren Toluidine.

F. Beilstein und A. Kuhlberg (1) machten Mittheilung über einige Derivate der drei isomeren Toluidine. *I. Derivate des Paratoluidins.* Das *Dinitroacettoluid* $C_7H_5(NO_2)_2 . NH(C_2H_3O)$ erhält man durch Eintragen von p-Acettoluid (1 Th.) in kleinen Portionen in gut gekühlte Salpetersäure (4 Th.) von 49° B. Man fällt am Besten mit Schnee, wäscht das Product mit Wasser, dann nach dem Trocknen mit Aether und krystallisirt aus Weingeist um. Es bildet lange blaſsgelbe Nadeln, die in heiſsem Alkohol viel löslicher sind als in kaltem. Schmelzp. 190·5°. *Dinitroparatoluidin* $C_7H_5(NH_2)_p(NO_2)_2$ (2) erhält man leicht durch kurzes Kochen des Acetylderivats mit der nöthigen Menge von alkoholischer Kalilauge. Man fällt mit Wasser und krystallisirt aus Benzol und schlieſslich aus siedendem Schwefelkohlenstoff um. Es krystallisirt in gelben Nadeln, die sich in kleinen Mengen unzersetzt sublimiren lassen. Schmelzp. 166°. Es ist in Alkohol, selbst in siedendem, schwerlöslich. In Benzol, namentlich in kochendem, ist es leichter löslich. In Aether ist es so gut wie unlöslich. 1000 Th. Schwefelkohlenstoff lösen bei 18° 3·2 Th. Durch ein Gemenge von Zinn und Salzsäure wird das Dinitro-p-Toluidin nur langsam reducirt. Wie es scheint bildet sich hierbei keine Triaminbase, sondern *Toluylendiamin.* Salpetrige Säure ist auf das in Alkohol oder in concentrirter Salpetersäure vertheilte Dinitrotoluidin ohne Wirkung bei gewöhnlicher Temperatur. Läſst man aber salpetrige Säure auf in absolutem Alkohol vertheiltes Dinitrotoluidin bei Siedehitze einwirken, so löst es sich, indem wahrscheinlich ein Dinitrotoluol entsteht. *II. Derivate des Metatoluidins. Orthonitro-Metaacettoluid* $C_6H_3(NO_2)_o[NH(C_2H_3O)]_m . CH_3$ entsteht beim Eintragen von Metaacettoluid in kleinen Portionen in gut gekühlte Salpetersäure von 45° B. Man fällt mit Schnee und krystallisirt das mit Wasser gewaschene Product aus

(1) Ann. Chem. Pharm. 158, 341. — (2) Jahresber. f. 1870, 530.

Derivate der isomeren Toluidine.

Alkohol um. Das o-Nitro-m-Acettoluid ist selbst in kochendem Wasser sehr schwer löslich und krystallisirt daraus in mikroskopischen kleinen Nadeln, die bei 196 bis 197° schmelzen. In Alkohol ist es leichter löslich und krystallisirt daraus in citronengelben kleinen Nadeln. Erhitzt man es mit einem Gemisch von 1 Vol. Schwefelsäure und 3 Vol. Wasser, so löst es sich vollkommen auf und Ammoniak fällt daraus das *Orthonitro-Metatoluidin* $C_6H_3(NO_2)_o(NH_2)_m . CH_3$. Man erhält letzteres auch aus der Acetylverbindung durch Kochen mit der nöthigen Menge alkoholischer Kalilauge. Man reinigt es durch Umkrystallisiren aus Wasser oder wässerigem Weingeist. Es ist in kochendem Wasser sehr schwer löslich und krystallisirt daraus in citronengelben kleinen Nadeln, die nach dem Trocknen eine filzige Masse bilden. In Alkohol ist es leicht löslich. Aus der heifsen Lösung in verdünnter Salpetersäure krystallisirt die *freie* Base in langen flachen gelben glänzenden Nadeln. Schmelp. 127 bis 128°. Bei Behandlung mit salpetriger Säure und Alkohol liefert es *Orthonitrotoluol* (1). — Bezüglich der Untersuchungen von Beilstein und Kuhlberg über *Derivate des Orthotoluidins* und über isomere *Toluylendiamine* wurde schon früher (2) berichtet.

Metabromorthotoluidin.

Durch Behandlung von Orthoacettoluid mit Brom erhielt E. Wroblevsky (3) *Metabromorthoacettoluid*, das bei der Einwirkung von Kali *Metabromorthotoluidin* $C_7H_6Br_m(NH_2)_o$ lieferte. Letzteres ist eine bei 240° siedende, dem Toluidin sehr ähnlich riechende Flüssigkeit. Das *salpeters. Salz* krystallisirt in kleinen, wenig löslichen röth-

(1) Demnach bildet sich auch beim Substituiren des Wasserstoffs im Metatoluidin ein Orthoderivat. Dieser Umstand ist für die Darstellung der Orthoderivate von Bedeutung. Da das rohe Toluidin ein Gemenge von Para- und Metatoluidin ist, in beiden Formen aber identis[che] Stellen substituirt werden, so bedarf es für die Darstellung der Ort[ho]derivate nicht erst eines mühsamen Trennens der beiden Toluidinmo[di]ficationen. — (2) Jahresber. f. 1871, 712 u. 715. — (3) Zeitschr. Ch[em.] 1871, 609.

lichen Prismen. Wird dieses Salz in die Diazoverbindung verwandelt und das Perbromid derselben mit absolutem Alkohol zersetzt, so entsteht das bei 42·5° schmelzende und bei 249° siedende *Dibromtoluol* $\text{G}_7H_6Br_oBr_m$ (1).

Benzylamin. J. Strakosch (2) machte Mittheilung über einige Derivate des Benzylamins. Er empfiehlt zur Darstellung des Benzylamins das Gemenge von Benzylcyanat und Benzylcyanurat, welches man nach Letts (3) durch Einwirkung von Benzylchlorid (4) auf cyans. Silber erhält, mit Kali zu digeriren. Das abdestillirte Product enthält in Folge der Anwesenheit einer kleinen Menge unzersetzten Benzylchlorids auch etwas Di- und Tribenzylamin. Zur Reinigung wird es mit warmer Salzsäure behandelt. Das salzs. Tribenzylamin bleibt ungelöst und aus der Lösung krystallisirt salzs. Dibenzylamin rasch aus, während die Mutterlauge reines salzs. Benzylamin enthält. Man kann auch das Destillat mit Wasser behandeln, in dem sich nur das Monobenzylamin auflöst; es wird alsdann aus dem salzs. Salz mit Kali wieder abgeschieden, über Aetzkali getrocknet und darauf destillirt. Siedep. 185°. Leitet man trockenes Cyangas in eine kalt gehaltene Lösung von Benzylamin, so färbt sich die Flüssigkeit bräunlich und es scheidet sich nach mehreren Stunden *Cyanbenzylamin* $(\text{G}_7H_7NH_2)_2(\text{G}N)_2$ aus, das nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Alkohol farblose glänzende Krystalle bildet, die sich nicht in Wasser, aber in Alkohol und Aether lösen. Schmelzp. 140°. Auf Zusatz von Salzsäure zu der alkoholischen Lösung desselben scheidet sich das *salzs. Salz* $(\text{G}_7H_7 . NH_2)_2(\text{G}N)_2, 2\,HCl$ in weifsen seideglänzenden Nadeln aus, die in Alkohol und Wasser löslich sind; mit Platinchlorid bildet es ein krystallinisches Doppelsalz. Erwärmt man das Cyanbenzylamin mit Salzsäure, so liefert

(1) Dieser Bericht S. 365. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 692. — (3) Dieser Bericht S. 284. — (4) Man verwendet zweckmäfsig bei jeder Operation nicht mehr als 50 g Benzylchlorid.

Benzylamin. es Benzyloxamid, Dibenzyloxamid und schliefslich Oxamid. Das *Dibenzyloxamid* $C_2O_2(NH . C_7H_7)_2$ kann auch direct durch Kochen von Benzylamin mit Oxalsäureäther erhalten werden. Es krystallisirt aus Alkohol in weifsen atlasglänzenden Schuppen, die in heifsem Alkohol schwer, in Wasser und Aether unlöslich sind. Schmelzp. 216°. — Leitet man trockenes Chlorcyan in eine kalt gehaltene ätherische Lösung von wasserfreiem Benzylamin bis zur Sättigung, so scheidet sich salzs. Benzylamin aus, während *Cyanbenzylamid* $(C_7H_7)(CN)HN$ in Lösung bleibt, welches nach dem Abdestilliren des Aethers aus dem Rückstand beim Stehen im Vacuum in durchsichtigen Platten auskrystallisirt, die man durch Umkrystallisiren aus Aether reinigt. Es ist in Alkohol und Aether sehr leicht löslich, in Wasser unlöslich. Schmelzp. 33°. Mit Salzsäure liefert es kein salzs. Salz, sondern verwandelt sich beim Kochen damit und selbst mit Wasser in *Monobenzylharnstoff* $CO(NH_2)(NH . C_7H_7)$ (1). Schmelzp. 144°. — Das Cyanbenzylamid verflüssigt sich bei gewöhnlicher Temperatur nach und nach und erstarrt darauf wieder zu einer festen Masse von *Tricyantribenzyltriamin (Tribenzylmelamin)* $(C_7H_7)_3(CN)_3H_3N_3$. Schneller erfolgt diese Umwandlung beim Erwärmen im Wasserbade. Die aus dem salzs. Salz abgeschiedene Base krystallisirt in Blättern, die in Alkohol und Wasser löslich sind. Der Schmelzpunkt liegt viel höher als der des Cyanbenzylamids. Das *salzs. Salz* $(C_7H_7)_3(CN)_3H_3N_3$, 2 HCl ist in Wasser schwer, in Salzsäure und Alkohol leichter löslich; es krystallisirt in Nadeln. Mit Platinchlorid liefert es eine Doppelverbindung. — Kocht man Benzylcyanamid in alkoholischer Lösung mit salz. Benzylamin, so entsteht das salzs. Salz des *Dibenzylguanidins* $(C_7H_7 . HN)_2C(NH)$, HCl. Man erhält dasselbe auch durch Einleiten von trockenem Chlorcyan in trockenes Benzylamin, wobei sich die Masse unt

(1) Jahresber. f. 1871, 783.

Benzylamin.

Wärmeentbindung bräunt und verdickt, so dafs sie zuweilen erwärmt werden mufs, um sie flüssig zu erhalten. Löst man den entstandenen, allmälig krystallisirenden Syrup in heifser verdünnter Salzsäure, so krystallisirt nach kurzer Zeit das salzs. Dibenzylguanidin in grofsen Blättern aus, die in Wasser schwer, in Alkohol leichter löslich sind. Schmelzp. 176°. Mit Platinchlorid bildet es ein krystallinisches Doppelsalz. Natron fällt aus der Lösung das Dibenzylguanidin zuerst als Oel, welches bald erstarrt. Die aus Alkohol umkrystallisirte Base bildet farblose Blätter, die in Wasser und Aether löslich sind. Schmelzp. 100°. — Der durch Kochen einer alkoholischen Lösung von Benzylamin mit Schwefelkohlenstoff und Umkrystallisiren des Abdampfrückstandes dargestellte *Dibenzylsulfoharnstoff* $CS(NH.C_7H_7)_2$ bildet grofse glänzende vierseitige Tafeln, die bei 114° schmelzen, in Wasser unlöslich sind, sich aber in Alkohol und Aether lösen. Beim Entschwefeln mit Quecksilberoxyd in alkoholischer Lösung entsteht *Dibenzylharnstoff*. Es gelang nicht, durch Entschwefeln in Gegenwart von Ammoniak eine mit dem Dibenzylguanidin isomere oder identische Verbindung zu erhalten. — Das *Benzylacetamid* $(C_7H_7)(C_2H_3O)HN$ entsteht bei mehrstündigem Kochen von Benzylamin mit wasserfreier Essigsäure. Es kann nur durch Destillation, wobei sich eine geringe Menge zu zersetzen scheint, gereinigt werden. Es ist in Aether und Alkohol sehr leicht löslich und krystallisirt aus diesen Lösungen nur sehr schwer aus. In Wasser ist es nicht löslich. Es schmilzt bei 30° und siedet oberhalb 250°. Das Destillat erstarrt zu strahlig gruppirten Nadeln. Es besitzt einen angenehmen Blumengeruch. Von Säuren wird es nicht angegriffen und gelang es auch nicht, mittelst Kali dasselbe zu zersetzen. Behandelt man es mit Salpetersäure, so entsteht leicht das *Nitrobenzylacetamid,* das man durch Neutralisiren der überschüssigen Salpetersäure mit Soda und Ausziehen mit Aether erhält. Es krystallisirt in gelben zerfliefslichen Nadeln oder Blättern. Auch

Benzylamin. aus dieser Verbindung konnte die Acetgruppe nicht entfernt werden, ohne den Körper zu zerstören. Bei Versuchen, durch Einwirkung von alkoholischem Schwefelammonium auf Nitrobenzylchlorid das *Amidobenzylamin* $G_6H_4(NH_2)$-GH_2-NH_2 darzustellen, bildete sich nicht dieses, sondern *Nitrobenzylmercaptan* $G_6H_4(N\Theta_2)$-GH_2-SH, das sich hierbei schon in der Kälte, mehr noch beim Erwärmen in Krystallen ausscheidet. Es bildet farblose glänzende Blättchen, die in Alkohol und Aether löslich, in Wasser unlöslich sind und bei 140° schmelzen. Es bildet sich auch beim Kochen von Kaliumhydrosulfid mit Nitrobenzylchlorid. Bei längerer Einwirkung von Schwefelammonium oder Ammoniak auf Nitrobenzylmercaptan entsteht *Nitrobenzyldisulfid* $[G_6H_4(N\Theta_2)$-$GH_2]_2S_2$. Dieses ist mikrokrystallinisch, gelb, in Alkohol und Aether löslich, in Wasser unlöslich und schmilzt bei 89°. Bei Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Nitrobenzylchlorid entsteht ein Gemenge verschiedener Basen, in welchem die Anwesenheit eines *nitrirten Tribenzylamins* durch das Platinsalz $2[(G_7H_6 . N\Theta_2)_3N, HCl], PtCl_4$ nachgewiesen wurde. Das salzs. Salz dieser Base bildet weifse Krystalle, welche in Wasser unlöslich, in Alkohol schwer löslich sind.

Hydroïsonaphtamid. Läfst man, nach J. Battershall (1), eine Lösung von Isonaphtoësäurealdehyd (2) in alkoholischem Ammoniak in einem gut verschlossenen Gefäfse mehrere Tage lang stehen, so scheidet sich Hydroïsonaphtamid $(G_{10}H_7 . GH)_3N_2$ in kleinen farblosen harten Krystallen aus. Es ist in Wasser, kaltem Alkohol und Aether ganz unlöslich. Siedendes Wasser scheint nicht darauf einzuwirken. Bei längerem Kochen mit Alkohol löst es sich unter Zersetzung in Isonaphtoësäurealdehyd und Ammoniak. In derselben Weise spaltet es sich sehr leicht bei gelindem Erhitzen mit verdünnter Salzsäure. Es schmilzt bei 146 bis 150° und ve[r-]

(1) Zeitschr. Chem. 1871, 674. — (2) Dieser Bericht S. 452.

wandelt sich dabei in eine gelbe glasartig erstarrende Masse.

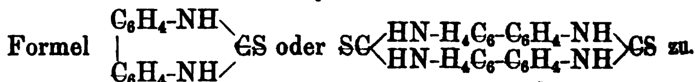
Diamido-diphenyl (Benzidin).

J. Strakosch (1) hat versucht, das Diamidodiphenyl (Benzidin) $C_{12}H_8(NH_2)_2$ durch Ueberführen in ein Nitroproduct und Reduciren desselben höher zu amidiren. Behandelt man Diamidodiphenyl mit rauchender oder gewöhnlicher Salpetersäure, so entstehen nur Oxydationsproducte des Diphenyls. Es wurde daher in das Acetylderivat übergeführt und dieses nitrirt. Kocht man Diamidodiphenyl etwa zwei Stunden lang mit Eisessig, so erhält man das *Diacetamidodiphenyl (Acetbenzidin)* $C_{12}H_8(NH . C_2H_3O)_2$, das man mit Aether wäscht und aus Alkohol umkrystallisirt. Es krystallisirt in weifsen Nadeln, löst sich in siedendem Alkohol und Aether ziemlich leicht, nicht in Wasser. Stärkere Säuren treiben daraus verhältnifsmäfsig schwierig Essigsäure aus. Es schmilzt bei 300°, sublimirt unter theilweiser Zersetzung und läfst sich nicht destilliren. Bei Behandlung mit kalter rauchender Salpetersäure liefert es *Di-acetamido-dinitro-diphenyl (Dinitroacetbenzidin)* $C_{12}H_6(NO_2)_2(NH . C_2H_3O)_2$. Durch Wasser wird dieses aus der Lösung in Salpetersäure als hellgelbes Pulver ausgefällt, das man aus Alkohol umkrystallisirt. In heifsem Alkohol und Aether ist es ziemlich löslich. Es schmilzt über 300° und läfst sich sublimiren. Beim Kochen mit concentrirter Kalilauge geht es in *Diamidodinitrodiphenyl (Dinitrobenzidin)* $C_{12}H_6(NO_2)_2(NH_2)_2$ über. Dieses ist in Kalilauge fast unlöslich, löst sich nicht in Wasser, wohl aber in siedendem Alkohol und Aether. Man reinigt es am besten durch Ueberführung in das *salzs. Salz.* Man behandelt mit heifser concentrirter Salzsäure, filtrirt und erhält beim Erkalten glänzende dunkelgelbe Krystallblättchen $C_{12}H_6(NO_2)_2(NH_2)_2$, HCl, welche sich sehr leicht unter Abspaltung von Salzsäure zersetzen. Auf Zusatz von Ammoniak fällt das Di-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 236.

Diamidodiphenyl (Benzidin).

amidodinitrodiphenyl in rothen Flocken aus. Die alkoholische Lösung setzt bei längerem Stehen gröfsere kanthariden-artig schillernde Krystalle ab. Es schmilzt noch nicht bei 300° und sublimirt bei höherer Temperatur in rothen Kryställchen. Bei der Darstellung der Nitrobase trat noch eine zweite in lichtrothen Nadeln krystallisirende Verbindung auf, die nicht näher untersucht wurde. Bei Behandlung des Diamidodinitrodiphenyls mit Zinn und Salzsäure entsteht unter Ammoniakabspaltung wieder Diamidodiphenyl. Auch gelang es nicht aus dem Nitrokörper oder der Acetnitroverbindung durch Schwefelammonium eine Base zu erhalten. — Kocht man Diamidodiphenyl mit Schwefelkohlenstoff bis kein Schwefelwasserstoff mehr entweicht (etwa 2 Tage), so entstehen gelblichweifse Flocken einer in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslichen Verbindung, welche man mit Aether und Schwefelkohlenstoff auskocht und mit Alkohol wäscht. Der Analyse nach kommt ihr entweder die



Formel $\left.\begin{matrix}C_6H_4\text{-NH}\\ | \\ C_6H_4\text{-NH}\end{matrix}\right\rangle CS$ oder $SC\left\langle\begin{matrix}HN\text{-}H_4C_6\text{-}C_6H_4\text{-NH}\\ HN\text{-}H_4C_6\text{-}C_6H_4\text{-NH}\end{matrix}\right\rangle CS$ zu.

Möglicherweise existiren beide diesen Formeln entsprechende Verbindungen. Neben dem unlöslichen Körper wurde nämlich stets eine kleine Menge einer in heifsem Alkohol löslichen und daraus in mikroskopischen Krystallen sich ausscheidenden Substanz von gleicher Zusammensetzung erhalten. In concentrirter Schwefelsäure löst sich erstere Verbindung und wird daraus durch Wasser wieder unverändert abgeschieden. Weder durch Behandlung mit Salzsäure noch mit Phosphorsäureanhydrid entsteht daraus ein Senföl. Bei Einwirkung von alkalischer Bleilösung wird Schwefelblei abgeschieden.

Carbazol (Imidodiphenyl).

C. Graebe und C. Glaser (1) isolirten aus dem Rohanthracen eine von Ihnen Carbazol genannte Verbin-

(1) Ann. Chem. Pharm. **163**, 343 u. **170**, 88; vorl. Mittheilung: Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 12.

Carbazol (Imidodiphenyl).

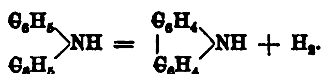
dung $C_{12}H_9N$. R. Braun und Ph. Greiff (1) beobachteten, dafs bei der Destillation gröfserer Mengen von Anilin mit etwas Kalk die zuletzt übergehenden Antheile Carbazol enthielten, und vermutheten, dafs sich dieses erst bei hoher Temperatur bildet, wenn das schon trocken werdende Gemisch von Anilin und Kalk die heifsen Kesselwände berührt. Graebe (2) zeigte darauf, dafs das Carbazol beim langsamen Durchleiten von Anilindampf durch ein stark rothglühendes Porcellanrohr in geringer Menge neben Wasserstoff und Ammoniak entsteht :



$$2\,C_6H_7N = C_{12}H_9N + H_2 + NH_3.$$

Die Ausbeute an Carbazol wird durch Anfüllen der Porcellanröhre mit gebranntem Kalk nicht vermehrt. Graebe betrachtet hiernach das Carbazol als *Imidodiphenyl* $\begin{matrix}C_6H_4\\ | \\ C_6H_4\end{matrix}\!\!>NH$.

Die Richtigkeit dieser Ansicht hat Graebe durch eine weitere Synthese des Carbazols bestätigt. Dasselbe bildet sich nämlich auch, wenn man die Dämpfe von Diphenylamin langsam durch eine in Holzkohlenfeuer ziemlich stark erhitzte Porcellanröhre leitet :



$$\begin{matrix}C_6H_5\\ C_6H_5\end{matrix}\!\!>NH = \begin{matrix}C_6H_4\\ | \\ C_6H_4\end{matrix}\!\!>NH + H_2.$$

Mit dieser Auffassung steht auch das sonstige Verhalten des Carbazols im Einklang. — Das Rohmaterial, aus welchem Graebe und Glaser das Carbazol darstellten, bestand aus einer bei 200 bis 210° schmelzenden, zwischen 320 und 360° siedenden, dem nicht ganz reinen Anthracen ähnlichen Masse, welche etwas mehr als 50 Proc. Carbazol enthielt. Durch fractionirte Destillation läfst sich dasselbe daraus gewinnen. Besser gelingt die Isolirung durch Krystallisation aus hochsiedenden Theerölen (Gemenge von Toluol

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 276. — (2) Ann. Chem. Pharm. 167, 125; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 376.

Carbazol (Imido-diphenyl).

und Xylol). Im Allgemeinen führt die Umwandlung des Carbazols in seine Verbindung mit Pikrinsäure am Schnellsten zur Gewinnung desselben und liefert die beste Ausbeute. Dieses Verfahren ist daher immer dann vorzuziehen, wenn sich beim Umkrystallisiren allein Schwierigkeiten zeigen. Das Rohmaterial wird zu diesem Zweck mit dem $1^1/_2$fachen Gewicht Pikrinsäure in über 100° siedenden Theerölen aufgelöst. Diese sind Benzol und Alkohol, den man wenn er mindestens 95 Proc. stark ist auch anwenden kann, vorzuziehen, da sie die Pikrinsäureverbindung leichter lösen. Es genügt bei jenen etwa das achtfache Gewicht des rohen Carbazols. Enthält das Rohmaterial in den Theerölen unlösliche Bestandtheile, so filtrirt man am Besten die Lösung, ehe man die Pikrinsäure zufügt, da das Carbazol leichter löslich wie die Pikrinsäureverbindung ist. Die beim Erkalten sich ausscheidende Carbazol-Pikrinsäure wird gut mit Theerölen ausgewaschen und durch Ammoniak zerlegt. Man mufs zu diesem Zweck tüchtig mit Wasser, dem man genügend Ammoniak zugefügt hat, kochen, da sonst die Krystalle leicht im Innern unverändert bleiben. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus Theerölen oder Alkohol erhält man das Carbazol vollkommen farblos. Aus dem in die Mutterlauge der Pikrinsäureverbindung übergegangenen Antheil läfst sich durch fortgesetzte Krystallisation noch Carbazol isoliren, doch ist diefs ziemlich mühsam und zeitraubend. Sowohl durch Krystallisation wie durch Sublimation erhält man das Carbazol in Form weifser Blättchen und Tafeln, die viel Aehnlichkeit mit reinem Anthracen haben, aber keine Fluorescenzerscheinung zeigen. Beim Erwärmen läfst sich dasselbe leicht sublimiren. Sein Schmelzpunkt liegt bei 238°; der Siedepunkt wurde bei einem Thermometer, welches sich nur zum Theil im Dampf befand, bei 338° beobachtet (corrigirt 351·5°); als d[illegible] Quecksilberfaden ganz vom Dampf umgeben war, gi[illegible] das Carbazol bei 354 bis 355° über. Dampfdichte = 5·[illegible] In Wasser löst es sich nicht, dagegen ist es in Alkoh[illegible]

Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Eisessig und Chloroform löslich, und zwar wenig in der Kälte, aber sehr viel reichlicher bei erhöhter Temperatur, weshalb sich Kohlenwasserstoffe wie Xylol am Besten zum Umkrystallisiren eignen. Von Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure wird es nicht angegriffen. In reiner concentrirter Schwefelsäure löst sich das Carbazol in der Kälte mit gelber Farbe, die bei gesättigter Lösung in eine braungelbe übergeht. Enthält die Schwefelsäure nur eine Spur Salpetersäure oder salpetriger Säure, so wird sie durch die geringste Menge Carbazol intensiv grün gefärbt. Auch vollkommen reine rauchende Schwefelsäure färbt sich nur gelb; bei einer Säure, die aus Phosphorsäureanhydrid und reiner Schwefelsäure erhalten war, trat die grüne Färbung nicht auf. Genau wie Salpetersäure wirken die Oxydationsmittel überhaupt. Durch die geringsten Mengen Chlor, Brom, Jod oder Chromsäure erhalten die Lösungen von Carbazol in Schwefelsäure die charakteristische, intensiv grüne Färbung. Aus der in der Kälte bereiteten Lösung von Carbazol in Schwefelsäure fällt es durch Wasser zum gröfsten Theil unverändert aus. Beim Erwärmen bilden sich leicht Sulfosäuren. Die *Carbazolmonosulfosäure* konnte nicht erhalten werden, dagegen läfst sich die *Disulfosäure* leicht gewinnen. Durch Salpetersäure wird Carbazol in der Kälte grün gefärbt; beim Erwärmen verwandelt sich die Färbung in eine gelbe und es entsteht je nach der Concentration und der Dauer der Einwirkung *Mono-* oder *Dinitrocarbazol.* Besonders leicht läfst sich die Nitrirung in alkoholischer Lösung ausführen. Rauchende Salpetersäure wirkt mit aufserordentlicher Heftigkeit und verwandelt das Carbazol bei längerem Kochen in *Tetranitrocarbazol.* Leitet man salpetrige Säure in eine kochende alkoholische Lösung von Carbazol ein, so bildet sich je nach der Dauer der Einwirkung gleichfalls Mono- oder Dinitrocarbazol. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (Siedep. 127°) auf 200° verändert sich das Carbazol nicht; bei höherer Temperatur entstehen schmierige Zersetzungspro-

Carbazol (Imidodiphenyl).

Carbazol (Imido-diphenyl). ducte. Fügt man jedoch zu dem Carbazol und der Jodwasserstoffsäure noch so viel Phosphor hinzu, dafs keine Ausscheidung von freiem Jod erfolgt und erhitzt auf 200 bis 250°, so entsteht eine von Graebe und Glaser Carbazolin genannte Base $C_{12}H_{15}N$ (s. u.). Andere Reductionsmittel bewirken keine Veränderung; so zeigte sich keine Einwirkung bei mehrtägigem Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Carbazol mit Natriumamalgam. Durch glühenden Zinkstaub oder Natronkalk wird es nicht verändert. Kalikalk wirkt energischer und es tritt neben viel unverändertem Carbazol Ammoniak auf. Weder durch Schmelzen mit Kalihydrat noch durch Erhitzen mit einer alkoholischen Kalilösung in zugeschmolzenen Röhren bis gegen 300° wird das Carbazol verändert. Aethyljodid wirkt auch beim Erhitzen darauf nicht ein. Dagegen läfst sich durch Acetylchlorid und besser noch durch Essigsäureanhydrid ein Atom Wasserstoff des Carbazols durch Acetyl ersetzen. Von Oxydationsmitteln wird das Carbazol leicht verändert. Beim Zusammengiefsen der Lösungen von Carbazol und Chromsäure in Eisessig tritt je nach der Concentration eine mehr oder weniger heftige Reaction ein und es bildet sich ein brauner chromhaltiger Körper, aus dem keine gut charakterisirte Verbindung erhalten werden konnte. Brom wirkt sowohl auf trockenes wie auf in Schwefelkohlenstoff gelöstes Carbazol substituirend ein und bildet im Ueberschufs angewandt Derivate, deren Zusammensetzung ungefähr auf *Tetrabromcarbazol* stimmt. Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Carbazol in Schwefelkohlenstoff färbt sich dieselbe vorübergehend grün und es entsteht neben chlorärmeren Derivaten hauptsächlich *Tetrachlorcarbazol*. — Die *Carbazol-Pikrinsäure* $C_{12}H_9N$, $C_6H_2(NO_2)_3OH$ erhält man am Besten durch Auflösen von 1 Th. Carbazol und $1^1/_2$ Th. Pikrinsäure in Kohlenwasserstoffen oder absolutem Alkohol. Sie krystallisirt in grofsen rothen Säulen. Die Farbe ist etwas bräunlicher wie die der entsprechenden Anthracenverbindung. In Benzol und

absolutem Alkohol löst sie sich in der Wärme ziemlich reichlich, in der Kälte sehr wenig. Als Lösungsmittel sind die hoch siedenden Theeröle vorzuziehen. Ein zu grofser Ueberschufs der Lösungsmittel besonders von Alkohol zersetzt die Verbindung. Sie ist in dieser Beziehung weniger beständig, als die Pyren-Pikrinsäure, aber nicht so leicht zersetzbar, wie die Anthracen-Pikrinsäure. Sie schmilzt bei 182° und läfst sich selbst bei vorsichtigem Erhitzen zum Theil sublimiren. Wasser und Alkalien zerlegen sie leicht. — Beim Erwärmen von Acetylchlorid mit Carbazol auf 100° bleibt selbst nach längerer Zeit noch viel Carbazol unverändert und es läfst sich daher die gebildete leichter lösliche Acetylverbindung nicht frei von demselben erhalten. Bei Anwendung einer höheren Temperatur wie 100° entstehen fast nur braune Zersetzungsproducte. Zweckmäfsiger erwärmt man zur Darstellung der Acetylverbindung gleiche Theile Carbazol und Essigsäureanhydrid während 6 bis 8 Stunden auf 220 bis 240°. Der Röhreninhalt bleibt auch nach dem Erkalten vollkommen flüssig und ist nur ganz schwach bräunlich gefärbt. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich das *Acetylcarbazol* $C_{12}H_8(C_2H_3O)N$ aus, das durch Krystallisation aus Alkohol, den man zweckmäfsig etwas mit Wasser verdünnt, sofort rein erhalten wird. Das Acetylcarbazol krystallisirt aus Wasser, in welchem es selbst in der Wärme nur sehr wenig löslich ist, in feinen weifsen Nadeln, aus verdünntem Alkohol scheidet es sich in länglichen platten Säulen aus. Es löst sich sehr leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Bei 69° schmilzt es und über 360° läfst es sich destilliren, doch zersetzt sich dabei ein erheblicher Theil. Sublimiren läfst es sich nur äufserst schwierig. Vollkommen von Carbazol befreit färbt es Schwefelsäure, die etwas Salpetersäure enthält, nicht grün, so dafs sich Beimengungen von Carbazol leicht durch diese Reagentien erkennen lassen. Mit Pikrinsäure bildet es wie das Carbazol eine Verbindung, deren Farbe gelblich-roth ist und die sich leichter in Alkohol und Benzol löst, wie die Carbazol-Pikrinsäure. — Zur

Carbazol (Imidodiphenyl).

Carbazol (Imido-diphenyl).

Darstellung des *Carbazolins* $C_{12}H_{15}N$ erhitzt man 6 g Carbazol, 2 g Phosphor und 7 bis 8 g Jodwasserstoffsäure 8 bis 10 Stunden auf 220 bis 240°. Es ist nicht zweckmäfsig, die Temperatur höher zu steigern, da die Ausbeute alsdann geringer wird. Nach dem Erkalten müssen die Röhren vorsichtig geöffnet werden, weil sie immer freien Phosphorwasserstoff enthalten. Der Röhreninhalt wird mit heifsem Wasser ausgekocht und aus der Lösung das Carbazolin mit Ammoniak oder Natronlauge gefällt. Die ausgeschiedenen und mit Wasser ausgewaschenen Krystalle werden aus Alkohol umkrystallisirt. Besonders bei der Darstellung der Derivate hat sich gezeigt, dafs es nöthig ist, das Carbazolin durch Krystallisation von den geringen Beimengungen, die mit in die wässerige Lösung übergehen und durch Ammoniak sich auch ausscheiden, zu befreien. Die Ausbeute an Carbazolin betrug 50 bis 60 Proc. des angewandten Carbazols. Aus den Lösungen in Alkohol, Aether und Benzol scheidet sich das Carbazolin beim Abkühlen oder Verdampfen in langen seideglänzenden weifsen flachen Nadeln oder Säulen aus, die sich häufig büschelförmig aneinander lagern. Auch bei der Sublimation, die schon unter 100° beginnt, erhält man es in Nadeln. Der Schmelzpunkt liegt bei 99° und bei 296 bis 297° (Quecksilberfaden ganz im Dampf) destillirt es. Dampfdichte = 6·06. In Wasser löst sich das Carbazolin nur sehr wenig, dagegen sehr leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Mit den Wasserdämpfen verflüchtigt es sich leicht. Das Carbazolin hat einen eigenthümlichen Geruch, der besonders beim Erwärmen stark und stechend auftritt. Säuren gegenüber verhält es sich wie eine schwache Base. Es bilden sich Salze, die sich durch ihre leichte Löslichkeit in Wasser wie in Alkohol auszeichnen. Aus den Lösungen des Carbazolins in Essigsäure wurde beim [Ver]-dampfen die freie Base erhalten. Mit Pikrinsäure liefs [sich] keine Verbindung darstellen. Eisenchlorid färbt die Lösun[g] des Carbazolins in Salzsäure sofort dunkelbraun und in [...]

Kälte scheiden sich nach und nach, beim Erwärmen dagegen rasch, schmutzig grüngelbe Flocken aus, die unter dem Mikroskop krystallinisch erscheinen. Das Eisenchlorid wird bei dieser Reaction zu Chlorür reducirt. Braune in Säuren unlösliche Körper entstehen auch aus den Lösungen der Carbazolinsalze durch Kaliumdichromat oder übermangans. Kalium. Platinchlorid wirkt gleichfalls oxydirend auf chlorwasserstoffs. Carbazolin. Harzige braune Substanzen entstehen auf Zusatz von Bromwasser zu der Lösung des chlorwasserstoffs. Salzes. Carbazolin löst sich in Salpetersäure (1·45 spec. Gewicht) in der Kälte mit rothbrauner Farbe unter Zischen auf. Die Reaction ist sehr heftig, man darf deshalb nur geringe Mengen auf einmal eintragen. Auf Wasserzusatz scheidet sich eine gelbe Verbindung aus, die keine basischen Eigenschaften mehr besitzt und die der Analyse nach aus Di- und Tri- oder Tetranitrocarbazolin besteht. Beim Durchleiten der Dämpfe des Carbazolins durch eine Verbrennungsröhre, die über Gas bis zum Glühen erwärmt war, ging es unverändert durch; als eine stark glühende Porcellanröhre benutzt wurde, trat vollständige Zerstörung ein. Durch Jodwasserstoffsäure läfst sich bei höherer Temperatur (300 und 360°) das Stickstoffatom in Form von Ammoniak eliminiren, indem ein Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{20}$ entsteht, der bei ungefähr 225° siedet. — Das *chlorwasserstoffs. Carbazolin* $C_{12}H_{15}N, HCl$ hinterbleibt beim Verdunsten der Auflösung des Carbazolins in Salzsäure als syrupartige Masse. In Krystallen erhält man es aber durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in eine Auflösung von Carbazolin in absolutem Aether. Es scheidet sich hierbei Anfangs ebenfalls als syrupartige Masse aus, die aber beim Stehen mit dem Aether sich nach und nach in Krystalle verwandelt. Die Krystalle bestehen aus dicken harten Tafeln. In Wasser, Alkohol und Benzol löst sich dieses Salz aufserordentlich leicht, dagegen wenig in absolutem Aether und Schwefelkohlenstoff. An trockener Luft ist es beständig. Beim Erhitzen liefert es Hydro-

Carbazol (Imidodiphenyl).

Carbazol (Imidodiphenyl).

carbazol (s. u.). Das *bromwasserstoffs. Carbazolin* $C_{12}H_{15}N$, HBr wird durch Auflösen der Base in verdünnter Bromwasserstoffsäure erhalten. Aus der hinreichend concentrirten Lösung krystallisirt es in Tafeln, wenn die Ausscheidung nicht schon in der Wärme beginnt; ist die Lösung noch warm, so bildet es zuerst eine flüssige Masse, die nach und nach in der Kälte krystallinisch wird. In heifsem Wasser löst es sich sehr leicht, weniger in kaltem. Auch in Alkohol ist es leicht löslich, aber kaum in Aether. Beim Erhitzen zersetzt es sich in derselben Weise, wie das chlorwasserstoffs. Carbazolin. Das *jodwasserstoffs. Carbazolin* $C_{12}H_{15}N$, HJ bildet ziemlich grofse Tafeln, die sich in verschiedenen Formen aneinander lagern. In heifsem Wasser löst es sich sehr reichlich, weniger in kaltem. In Alkohol und Benzol ist es leicht, aber kaum in absolutem Aether löslich. — Erhitzt man chlorwasserstoffs. Carbazolin mehrere Stunden lang auf etwa 300°, so geht es unter Entwiklung von Wasserstoff und Salzsäure in eine von Graebe und Glaser *Hydrocarbazol* genannte Verbindung $C_{12}H_{13}N$ über:



$$C_{12}H_{15}N, HCl = C_{12}H_{13}N + H_2 + HCl.$$

Das unveränderte Carbazolin wird durch Ausziehen mit verdünnter Salzsäure oder leichter vollständig durch Auflösen der entstandenen Masse in Alkohol und Ausfällen des Hydrocarbazols durch angesäuertes Wasser und Auswaschen entfernt. Wiederholtes Umkrystallisiren aus sehr verdünntem Alkohol liefert schliefslich das bei etwa 120° schmelzende Hydrocarbazol, welches bei 325 bis 330° destillirt. In Alkohol, Aether und Benzol löst es sich sehr leicht, nicht in Wasser. Gegen Säuren verhält es sich indifferent. Aus den Lösungen wird es in undeutlichen, häufig warzenförmig gruppirten Krystallen erhalten, die unter dem Mikroskop tafelförmig erscheinen. Es besitzt einen unangenehmen, dem Naphtylamin ähnlichen Geruch. Durch Jodwasserstoffsäure und Phosphor wird dasselbe sehr viel leicht

wie Carbazol in Carbazolin verwandelt. Es genügt hierzu, diese Substanzen zusammen bis zum Siedepunkt der Jodwasserstoffsäure zu erwärmen. Mit Pikrinsäure verbindet sich das Hydrocarbazol unter denselben Umständen wie das Carbazol und bildet einen in braunen Blättchen krystallisirenden Körper von der Formel $C_{12}H_{13}N, C_6H_2(NO_2)_3OH$. Dieser löst sich leicht in Alkohol und Benzol und wird durch Wasser und Alkalien wie die Carbazol-Pikrinsäureverbindung zersetzt.

Diamidodiphenylmethan $C_{13}H_{10}(NH_2)_2$ erhielt W. H. Doer (1) durch Reduction des Dinitrodiphenylmethans vom Schmelzp. 183°. Es krystallisirt aus Alkohol in weifsen perlmutterglänzenden Blättchen, welche bei 85° schmelzen. Das *chlorwasserstoffs. Salz* dieser Base löst sich sehr leicht in Wasser und in Alkohol und krystallisirt aus verdünnter Salzsäure in kleinen weifsen Blättchen. Das *schwefels. Salz* krystallisirt aus Wasser in glänzenden Blättchen, welche sich sehr schwer in Alkohol lösen. — Das *Amidoproduct aus Isodinitrodiphenylmethan* ist so leicht zersetzlich, dafs es nicht gereinigt und analysirt werden konnte. Seine Salze sind sehr löslich und zersetzen sich eben so leicht wie die freie Base. **Diamidodiphenylmethan.**

R. Boettger und Th. Petersen (2) erhielten α-Monoamidoanthrachinon $C_{14}H_7(NH_2)O_2$ durch Erwärmen von α-Mononitroanthrachinon (3) mit einer mäfsig concentrirten **α-Monoamidoanthrachinon.**

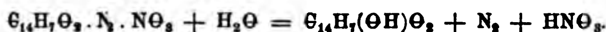
(1) In der S. 372 angeführten Abhandlung. — (2) J. pr. Chem. [2] 6, 367; Ann. Chem. Pharm. 166, 147; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 16. — (3) Zur Darstellung von *α-Mononitroanthrachinon* $C_{14}H_7(NO_2)O_2$ löst man Anthrachinon in der 10- bis 12-fachen, oder selbst noch gröfseren Menge von Salpetersäure von 1·48 bis 1·50 spec. Gew. in der Wärme auf und kocht bei Anwendung kleiner Mengen 1/2 bis 3/4 Stunden lang, bei gröfseren Mengen entsprechend länger, giefst in kaltes Wasser und wäscht den blafsgelben flockigen Niederschlag mit Wasser aus. Eine andere isomere Verbindung entsteht dabei nicht. Das α-Mononitroanthrachinon ist ein hellgelbes, ziemlich leicht elektrisch werdendes Pulver. Es sublimirt in höherer Temperatur leicht in sehr feinen blafsgelben Nädelchen, die be

α Monoamidoanthrachinon.

wässerigen Lösung von Natriumsulfhydrat. Die Flüssigkeit färbt sich dabei erst grün, dann unter Abscheidung rother Flocken violett. Man kocht einige Zeit lang, verdünnt mit Wasser, läfst erkalten, filtrirt und wäscht den Niederschlag aus. Das α-Amidoanthrachinon ist ein lebhaft ziegelrothes Pulver, welches in eben so gefärbten, anscheinend rhombischen Nadeln leicht sublimirt. Schmelzp. 256°. Es ist schwer löslich in Alkohol und Aether, reichlicher in Essigäther, Chloroform, Benzol und Eisessig, woraus es gut krystallisirt. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich leicht mit braunrother Farbe. Mit Säuren scheint es sich nicht zu verbinden. Die mit Wasser behandelte Kalischmelze dieses Körpers zeigte zwar tief blauviolette Farbe, doch konnte in dem mit Säure niedergeschlagenen Product nur sehr wenig Alizarin constatirt werden. Beim Einleiten von salpetriger Säure in die Lösung des Amides in absolutem Aethyläther fällt nach einiger Zeit das *salpeters. α-Diazoanthrachinon* $C_{14}H_7N_2\Theta_2$, $N\Theta_3$ als blafs rosa bis schwach gelblich gefärbtes Pulver aus (1). In Wasser löst es sich ziemlich schwer mit röthlicher Farbe, die durch Aetzkali sogleich in Braun übergeht. Weit leichter löst es sich in Alkohol und Essigäther;

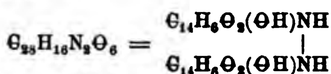
280° schmelzen. Es ist nicht löslich in Wasser, kaum in Aether, sehr schwer in Alkohol, leichter in Essigäther, Benzol, Chloroform, Terpentinöl, Eisessig und krystallisirt aus letzterem in feinen Nadeln. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit bräunlichgelber Farbe. Mit Anilin, welches ein vorzügliches Lösungsmittel für Anthracenverbindungen überhaupt ist, giebt es einen harzartigen Körper, der sich mit fuchsinrother Farbe in Essigsäure, Essigäther und anderen ätherischen Lösungsmitteln auflöst. In Nitrobenzol löst sich das Mononitroanthrachinon leicht und krystallisirt daraus in schmalen monoklinen Säulchen. Beim Schmelzen des α-Mononitroanthrachinons mit Kali entsteht *Alizarin* in grofser Menge, indem etwas Anthrachinon regenerirt wird. — (1) Die Lösung des Amides in Essigäther wird durch salpetrige Säure nach und nach braun gefärbt, ohne dafs sich etwas ausscheidet; aus der Lösung in Chloroform erhält man eine braune, zur näheren Untersuchung nicht geeignete Substanz.

in Aethyläther ist es unlöslich. Es ist ziemlich beständig, giebt jedoch allmälig etwas salpetrige Säure aus und verpufft beim Erhitzen schwach unter Verkohlung. Beim Erwärmen mit Wasser liefert es das von Graebe und Liebermann (1) beschriebene *Oxyanthrachinon* $C_{14}H_7(OH)O_2$ vom Schmelzpunkt 202° : α-Monoamidoanthrachinon.



$$C_{14}H_7O_2 . N_2 . NO_3 + H_2O = C_{14}H_7(OH)O_2 + N_2 + HNO_3.$$

Erhitzt man α-Mononitroanthrachinon mit 12 bis 16 Th. concentrirter Schwefelsäure auf etwa 200°, so färbt sich die Flüssigkeit unter Entwickelung von etwas Schwefligsäureanhydrid tief braunroth. Bei Gegenwart von etwas Zink verlief die Reaction in derselben Weise. Läfst man, wenn die Hauptreaction vorüber ist, ein wenig erkalten, erwärmt wiederum, bis der Geruch nach Schwefligsäureanhydrid verschwunden ist und giefst in kaltes Wasser, so scheiden sich violettroth gefärbte Flocken von *Imidohydroxylanthrachinon* :



$$C_{28}H_{16}N_2O_6 = \begin{array}{l} C_{14}H_6O_2(OH)NH \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad | \\ C_{14}H_6O_2(OH)NH \end{array}$$

aus, das man durch Waschen mit kaltem Wasser und mehrmaliges Verdunsten der alkoholischen Lösung rein erhält. Es bildet dann ein pfirsichblüthrothes Pulver, das beim Erhitzen zu einer dunkelkirschrothen Flüssigkeit schmilzt, aus welcher rosarothe feine, bei 240° schmelzende Nadeln sublimiren. Es löst sich fast nicht in Wasser, reichlicher in Alkohol, Aether, Essigäther, Chloroform, Benzol und Eisessig mit hochrosarother Farbe und krystallisirt namentlich aus letzterem gut. Concentrirte Schwefelsäure löst es leicht mit hell bräunlichrother, Kalilauge und Ammoniak mit rothvioletter Farbe. Beim Erwärmen mit concentrirter Kalilauge entwickelt sich bald Ammoniak. Concentrirte Salpetersäure bewirkt sofortige Braunfärbung; beim Kochen

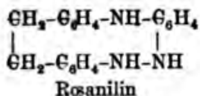
(1) Jahresber. f. 1871, 545.

damit entsteht eine röthlichgelbe Lösung, aus der Wasser hochgelbe Flocken eines Nitrokörpers ausfällt, der sich in Kali mit weinrother Farbe löst und beim Schmelzen damit Alizarin liefert.

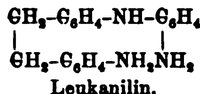
Rosanilin gegen Wasser. C. Liebermann (1) untersuchte das Verhalten des Rosanilins beim Erhitzen mit Wasser. Bis 220° wirkt Wasser auf Rosanilin oder ein Salz desselben (es wurde vorzugsweise das salzs. Salz benutzt) fast gar nicht ein. Erhitzt man aber mehrere Stunden auf 235°, so enthält das Rohr nach dem Erkalten eine weinrothe Flüssigkeit, beträchtliche Mengen rother Krystallnadeln, Ammoniak (Salmiak), etwas Harz und Phenol. Die kalt filtrirte Flüssigkeit setzt beim Eindampfen unter Entweichen von Ammoniak farblose, allmälig roth werdende Krystalle ab. Die Krystalle sind in kochendem Wasser und in Alkohol mit rother Farbe löslich und lassen sich aus diesen Mitteln in rothen Nadeln umkrystallisiren. Sie besitzen die Formel $\Theta_{20}H_{17}N\Theta_2 . \Theta H_2$. Diese Verbindung verhält sich wie eine schwache Säure, löst sich mit kirschrother Farbe in Ammoniak und wird beim Neutralisiren wieder gefällt, doch löst ein Ueberschufs von Salzsäure einen grofsen Theil der Fällung wieder auf. Durch Reductionsmittel entsteht eine farblose Substanz. Wäscht man den Rohrrückstand mit kaltem Wasser und zieht ihn dann mit kochendem aus, so läfst dieses beim Erkalten andere ebenfalls rothe Krystallnadeln ausfallen. Ein kleiner Theil löst sich mit rother Farbe in Ammoniak, der gröfste bleibt nach dieser Behandlung unlöslich auf dem Filter zurück. Er läfst sich in derselben Weise wie der vorige umkrystallisiren. Die Analyse (2) führte zu der Formel $\Theta_{20}H_{18}N_2\Theta . \Theta H_2$. Diese Verbindung zeigt basische Eigenschaften; ihre Lösung in

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 144. — (2) Die Bestimmungen des C und H in diesen beiden Umwandlungsproducten des Rosanilins ergaben sämmtlich Zahlen, welche circa 1 Proc. niedriger waren als die berechneten.

Salzsäure wird durch Alkalien gefällt. Sie giebt mit Platinchlorid eine ölartige Verbindung. Sie schmilzt bei 176°. Erhitzt man die Röhren auf 245°, so zeigen sich zwar durchweg dieselben Erscheinungen, doch sind die erhaltenen Krystalle statt roth, gelb bis farblos. Die Analyse ergab für beide Arten von Krystallen dieselben Zahlen bis auf ein Plus von einigen Zehntelprocenten im Wasserstoffgehalt. Die gelben Verbindungen sind daher jedenfalls als die Leukoverbindungen der rothen zu betrachten, und auch die letzteren sind schon theilweise reducirt. Beim Erhitzen von Fuchsin mit Wasser auf 270 bis 280° entsteht eine von Stickstoff freie Verbindung, welche von Liebermann (1) später näher untersucht wurde. Diese Reactionen verlaufen ganz anders, wenn man dem Wasser wenig Salzsäure zusetzt. In diesem Falle zerfällt bei 240° das Rosanilinsalz fast gänzlich in Anilin und Toluidin. Als passendste Constitutionsformeln des Rosanilins und Leukanilins betrachtet Liebermann die folgenden : Rosanilin gegen Wasser.



Rosanilin

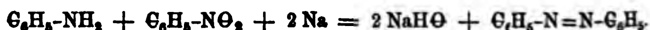


Leukanilin.

P. Rasenack (2) machte Mittheilung über die Darstellung des Azobenzols. 1 Theil Natron und 5 bis 6 Th. Alkohol genügen, um 2 Th. Nitrobenzol in *Azoxybenzol* umzuwandeln, wenn man Natron und Alkohol in einer geräumigen, mit Rückflufskühler verbundenen Retorte zum Sieden erhitzt und dann in kleinen Portionen das Nitrobenzol einträgt. Drei Pfund des letzteren lassen sich so Azoverbindungen. Azobenzol, Darstellung.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 951. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 364.

Azobenzol, Darstellung. bequem auf einmal in 3 bis 4 Stunden umwandeln. Beim Arbeiten mit kleineren Mengen kann man recht gut nach dem Abdestilliren des Alkohols den Rückstand direct der Destillation unterwerfen; bei der Verarbeitung gröſserer Mengen lieferte diese Methode weder reichliches noch reines Material. Viel besser verfährt man so, daſs man nach dem Abdestilliren des meisten Alkohols mit verdünnter Salzsäure und nicht zu wenig Chlorwasser versetzt und mit Benzol auszieht. Dieses hinterläſst beim Abdestilliren nicht ganz reines Azoxybenzol, welches jedoch nur wenig theerige Producte enthält, wenn die nöthige Menge von Chlorwasser angewandt wurde. Das Azoxybenzol läſst sich in gröſserer Menge nicht direct durch Destillation in Azobenzol überführen, da es auch bei langsamem Erhitzen sich plötzlich unter Verkohlung zersetzt, wobei nur sehr geringe Mengen von Azobenzol übergehen. Unterwirft man aber eine Mischung von 1 Th. Azoxybenzol mit 2 Th. Kochsalz der Destillation, so verläuft die Reaction ganz glatt und ruhig und man erhält sofort reines Azobenzol in befriedigender Ausbeute. — Rasenack hat ferner versucht, durch Erhitzen von Anilin mit Nitrobenzol Azobenzol darzustellen; beide wirkten aber beim Erhitzen auf 250° nicht auf einander ein, auch nicht bei Gegenwart von Wasser entziehenden Mitteln, wie Chlorzink. Trägt man jedoch in ein Gemenge von Anilin und Nitrobenzol, das man zweckmäſsig mit etwas Benzol versetzt, Natriumamalgam ein, so entsteht unter Wärmeentbindung Azobenzol nach der Gleichung:



$$C_6H_5\text{-}NH_2 + C_6H_5\text{-}NO_2 + 2\,Na = 2\,NaHO + C_6H_5\text{-}N{=}N\text{-}C_6H_5.$$

Man vollendet schlieſslich die Reaction durch gelindes Erwärmen und erhält durch Verdampfen des Benzols leicht reines Azobenzol. Die Ausbeute ist jedoch nicht besonders günstig. — Wasserfreies Nitrobenzol wird von Natriumamalgam auch beim Erhitzen nicht angegriffen und auch Natrium überzieht sich hierbei nur mit einem dünnen braunen

Häutchen (1). Setzt man tropfenweise Wasser zu, so entsteht Azobenzol. Noch besser und schneller verläuft die Reaction, wenn man eine Lösung von Nitrobenzol in wasserhaltigem Aether anwendet. Auf diese Weise wurden über 80 Proc. der theoretischen Ausbeute an Azobenzol erhalten.

Verbindung von Azobenzol mit Benzol.

G. A. Schmidt (2) beschreibt eine Verbindung von Azobenzol mit Benzol $C_{12}H_{10}N_2, C_6H_6$. Dieselbe scheidet sich beim Erkalten einer heifs gesättigten Lösung von Azobenzol in Benzol oder besser beim freiwilligen Verdunsten der kalten Lösung in durchsichtigen zolllangen dicken schiefen rhombischen Prismen aus, welche in Farbe und Aussehen sich wenig von dem aus Petroleum krystallisirten Azobenzol unterscheiden. Sie geben beim Liegen an der Luft unter den Erscheinungen des Verwitterns das Benzol ab und schmelzen im zugeschmolzenen Glasrohr bei 38°. Benzoldampf wird von Azobenzol begierig aufgenommen, aber nicht nur bis zur Bildung von $C_{12}H_{10}N_2$, C_6H_6. Stellt man nämlich Azobenzol mit einem Benzol enthaltenden offenen Gefäfs unter eine Glasglocke, so zerfliefst ersteres nach einiger Zeit zu einer dunkelrothen klaren Lösung. Bei einem solchen Versuch zog Azobenzol das Doppelte seines Gewichtes an Benzol an, während die Verbindung $C_{12}H_{10}N_2, C_6H_6$ nur 30 Proc. Benzol enthält. Mit Toluol verbindet sich das Azobenzol nicht.

Derivate des Azobenzols und Oxyazobenzols.

K. Heumann (3) theilte eine Untersuchung mit über einige chlorirte Azoderivate. Uebergiefst man festes Chlornitrobenzol vom Schmelzpunkt 83° mit etwas Alkohol, versetzt mit dem 1½fachen Volum concentrirter alkoholischer Kalilösung und erwärmt, so beginnt plötzlich eine heftige Reaction. Zur Mäfsigung derselben entfernt man von der Wärmequelle und versetzt nöthigenfalls mit Alkohol. Schliefslich setzt man noch etwas Kalilösung zu und

(1) Vgl. diesen Bericht S 673. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 1106 (Corresp.). — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 910.

Derivate des Azobenzols und Oxyazobenzols. kocht einige Minuten zur Vollendung der Reaction. Beim Erkalten scheidet sich das gebildete *Dichlorazoxybenzol* $C_{12}H_8Cl_2N_2O$ in braunen, oft zolllangen haarförmigen Nadeln aus. Durch Waschen mit Wasser und mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zuhülfenahme von Thierkohle erhält man es rein in blafsgelben seideglänzenden Krystallnadeln, welche nicht in Wasser, wenig in kaltem Alkohol, leichter in siedendem Alkohol löslich sind. Es schmilzt bei 155 bis 156° und sublimirt bei stärkerem Erhitzen unzersetzt. Beim Eintragen in erwärmte rauchende Salpetersäure löst es sich und beim Abkühlen oder auf Zusatz von Wasser erhält man *Dichlormononitroazoxybenzol* $C_{12}H_7Cl_2(NO_2)N_2O$, das man mit Wasser wäscht und aus Alkohol umkrystallisirt. Es bildet filzähnliche Flocken, die aus seideglänzenden biegsamen kleinen Nädelchen bestehen. Schmelzp. 134°. In Wasser ist es nicht, in kaltem und selbst in siedendem Alkohol äufserst schwer löslich. Durch eine alkoholische Lösung von Schwefelammonium wird es reducirt. Trägt man *Dichlorazoxybenzol* in rauchende Schwefelsäure ein, so löst es sich unter beträchtlicher Wärmeentbindung und es scheidet sich beim Erkalten der schwarzrothen Flüssigkeit, welche einen grüngoldenen Reflex zeigt, *Dichlorazobenzol* $C_{12}H_8Cl_2N_2$ aus, das man durch Waschen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol unter Anwendung von Thierkohle in langen gelbrothen, bei 183° schmelzenden Nadeln rein erhält. In Wasser ist es nicht löslich, wenig in kaltem Alkohol, leichter in siedendem. Die Ausbeute ist nicht gering, aber es bilden sich immer beträchtliche Mengen von Farbstoffen und anderen nicht krystallisirbaren Verbindungen. Dasselbe Dichlorazobenzol bildet sich auch beim Destilliren von Dichlorazoxybenzol mit alkoholischer Kalilauge. Erwärmt man festes Chlornitrobenzol mit alkoholischer Kalilauge und erhitzt nach beendeter Reaction in einer Retorte, so geht zuerst Alkohol über, dann beginnt eine heftige Einwirkung, indem dicke rothgelbe Dämpfe von Dichlor-

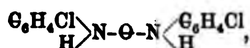
azobenzol auftreten, die sich zu krystallinischen Krusten verdichten, welche mit Wasser und Salzsäure gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt werden. Bei dieser Reaction verkohlt der Rückstand vollständig, es wird viel Ammoniak gebildet und es destillirt etwas *Chloranilin* über, welches mit dem von Hofmann (1) aus Chlorisatin und von Sokoloff (2) durch Reduction von festem Chlornitrobenzol erhaltenen Chloranilin vom Schmelzp. 64° identisch ist. Durch Behandlung von Dichlorazobenzol mit Schwefelammonium entsteht ein in weifsen Nadeln krystallisirender Körper, wahrscheinlich *Dichlorhydrazobenzol.* — Bei der Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf das β-Chlornitrobenzol vom Schmelzp. 15° scheint kein Azoderivat gebildet zu werden. Es entstand dabei viel *flüssiges Chloranilin,* das durch Abkühlen nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. — An diese Abhandlung knüpft S. Alexejeff (3) Prioritätsreclamationen, auf welche Heumann (4) erwidert. Derivate des Azobenzols und Oxyazobenzols.

A. W. Hofmann und A. Geyger (5) theilten eine Untersuchung mit über die Einwirkung von Natrium auf chlorirte Nitroverbindungen. Trägt man in eine ätherische Lösung von festem Chlornitrobenzol (Schmelzp. 83°) allmälig Natrium in kleinen Stücken ein, so verwandelt sich dieses nach und nach gänzlich in eine schwarze bröckliche Masse. Dieser Körper erwärmt sich in trockenem Zustande an der Luft, während die schwarze Farbe in Gelb übergeht. In Wasser löst er sich mit rother Farbe auf. Methyljodid wirkt bei gewöhnlicher Temperatur auf die in Aether suspendirte schwarze Natriumverbindung nicht ein. Erhitzt man aber die Mischung einige Stunden lang auf 100°, so entsteht eine gelbe undeutlich krystallinische Masse. Als diese mit Wasser destillirt wurde, zeigte sich im Destillat

(1) Ann. Chem. Pharm. 53, 1. — (2) Jahresber. f. 1866, 552. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 1028. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 1092. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 915.

Derivate des Azobenzols und Oxyazobenzols.

neben viel Methyljodid eine gewisse Menge von unverändertem festem Nitrochlorbenzol, obgleich der schwarze Körper vor der Behandlung mit Methyljodid durch Waschen mit wasserfreiem Aether von etwa vorhandenem Nitrochlorbenzol möglichst befreit worden war. Im Rückstand bleibt ein gelbes Harz, aus welchem durch Auskochen mit Alkohol und Umkrystallisiren *Dichloroxyazobenzol* $C_{12}H_8Cl_2N_2O$ in schwach gelblich gefärbten Nadeln erhalten wurde. Diese sind in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol sehr schwer, leichter in siedendem Alkohol und leicht in Aether löslich. Schmelzp. 155°. — Bei Behandlung des schwarzen Körpers mit concentrirter Salzsäure entsteht unter starker Wärmeentbindung eine gelbe krystallinische Verbindung, welche sich der durch Methyljodid erhaltenen völlig gleich verhält; sie lieferte dasselbe Dichloroxyazobenzol. — Tropft man zu dem in Aether suspendirten schwarzen Körper Benzoylchlorid, so geht unter heftiger Reaction die schwarze Farbe in Gelb über. Durch Zusatz von Wasser und Abdestilliren des Aethers erhält man eine Krystallmasse, aus der sich durch Wasserdampf Nitrochlorbenzol abtreiben läfst. Wird die rückständige Krystallmasse abgeprefst und aus Alkohol umkrystallisirt, so erhält man eine in langen Säulen krystallisirende Verbindung von der Zusammensetzung $C_{26}H_{18}N_2Cl_2O_{13}$, welche bei 125° schmilzt und sich nicht in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol und Aether löst. — Diese Benzoylverbindung sowie die Natriumverbindung könnten als Derivate einer Verbindung:



$$\left.\begin{matrix}C_6H_4Cl\\H\end{matrix}\right\rangle N\text{-}O\text{-}N\left\langle\begin{matrix}C_6H_4Cl\\H\end{matrix}\right.,$$

in welcher das am Stickstoff angelagerte Wasserstoffatom durch Benzoyl resp. Natrium vertreten wäre, betrachtet werden und haben daher Hofmann und Geyger versucht, diese Hydroverbindung durch Digeriren von Dichloroxyazobenzol mit alkoholischem Schwefelammonium bei 100° darzustellen. Dabei entstand jedoch *Hydrodichlorazobenzol* $C_{12}H_{10}Cl_2N_2$, welches sich aus Alkohol in wasserhellen, bei

122° schmelzenden Krystallen ausscheidet, die in Wasser unlöslich sind und sich in Alkohol ziemlich leicht lösen. Wird die alkoholische farblose Lösung desselben längere Zeit an der Luft gekocht, oder auch nur unter Zusatz von Thierkohle zum Sieden erhitzt, so geht es in *Dichlorazobenzol* $C_{12}H_8Cl_2N_2$ über, das in langen seideglänzenden gelben Nadeln krystallisirt, welche bei 184° schmelzen und in kaltem Alkohol schwer löslich sind. — Natrium wirkt auf das Nitrochlorbenzol vom Schmelzp. 15° in ätherischer Lösung auch beim Erhitzen auf 100° nicht ein. — Bei Einwirkung von Natrium auf Bromnitrobenzol vom Schmelzp. 126° entsteht eine schwarze Verbindung, aus der durch Behandlung mit Salzsäure oder Aethyljodid das *Dibromoxyazobenzol* $C_{12}H_8Br_2N_2O$ erhalten wird, das bei 172° schmilzt und aus Alkohol in kleinen Blättchen krystallisirt. — Chlornitrotoluol liefert bei Behandlung seiner ätherischen Lösung mit Natrium ebenfalls ein schwarzes Natrium enthaltendes leicht oxydirbares Product, welches durch Salzsäure in *Dichloroxyazotoluol* $C_{14}H_{12}Cl_2N_2O$ verwandelt wird, das nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol kleine verfilzte Nadeln bildet. Es löst sich nicht in Wasser, schwer in Alkohol, leicht in Aether. Schmelzp. 128°. — Natrium wirkt auf in Aether gelöstes Nitrobenzol fast nicht ein und gelang es nicht eine Metallverbindung zu erhalten. Vgl. S. 668.

Derivate des Azobenzols und Oxyazobenzols.

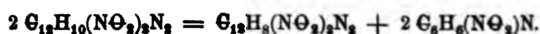
Julie Lermontoff (1) hat gefunden, dafs dem von Gerhardt und Laurent (2) durch Kochen von Dinitroazobenzol mit alkoholischer Lösung von Schwefelammonium erhaltenen *Diphenin* die Formel $C_{12}H_{14}N_4$ zukommt, während Gerhardt und Laurent dafür die Formel $C_{12}H_{12}N_4$ gaben. Bezüglich der Eigenschaften des Diphenins bestätigt Lermontoff die Angaben von Gerhardt und Laurent. Das Diphenin ist verschieden von dem von Haarhaus (3) dargestellten Hydroazoanilin. Durch Säuren

Dinitroazobenzol gegen Schwefelammonium.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 231. — (2) Jahresber. f. 1849, 444. — (3) Jahresber. f. 1865, 419.

Dinitroazobenzol gegen Schwefelammonium.

erleidet das Diphenin keine Veränderung wie das Hydrazobenzol (1). Das *salzs. Salz* $C_{12}H_{14}N_4$, 2 HCl krystallisirt in kleinen rothen Schuppen, die unter dem Mikroskop als Agglomerat von Nadeln erscheinen. Es ist schwer löslich in Wasser, noch schwerer in concentrirter Salzsäure. Das *salpeters. Salz* $C_{12}H_{14}N_4$, 2 $HN\Theta_3$ krystallisirt in rothen Nadeln. Es ist etwas löslicher als das vorige Salz. — Behandelt man Dinitroazobenzol nicht mit heifsem sondern kaltem Schwefelammonium, so wird die Flüssigkeit zuerst fast schwarz, dann heller und es scheidet sich ein gelbes krystallinisches Pulver von *Hydrodinitroazobenzol* $C_{12}H_8(N\Theta_2)_2N_2H_2$ aus, das man durch Waschen mit kaltem Alkohol und Umkrystallisiren aus siedendem leicht rein erhält. Es krystallisirt in grofsen gelben Nadeln, ist in Wasser unlöslich und selbst in siedendem Alkohol schwer löslich. Schmelzp. 220°. Mit Säuren verbindet es sich nicht. Durch Oxydationsmittel geht es wieder in Dinitroazobenzol über. Erhitzt man es längere Zeit auf 220 bis 250°, so zerfällt es in Dinitroazobenzol und Nitranilin:



$$2\, C_{12}H_{10}(N\Theta_2)_2N_2 = C_{12}H_8(N\Theta_2)_2N_2 + 2\, C_6H_6(N\Theta_2)N.$$

Das entstehende Nitranilin ist identisch mit dem von Hofmann und Muspratt (2) aus Dinitrobenzol erhaltenen. Schmelzp. 110°. Das Hydrodinitroazobenzol liefert beim Kochen mit Schwefelammonium leicht Diphenin. — Dinitroazobenzol, Hydrodinitroazobenzol, Diphenin (3) und Hydroazoanilin (s. o.) liefern bei mehrstündigem Erhitzen mit Schwefelammonium auf 100° das *β-Phenylendiamin*.

Amidoazobenzol.

G. Schmidt (4) hat aus dem Nitroazobenzol durch Reduction mit Schwefelammonium das Amidoazobenzol C_6H_5-N_2-C_6H_5-NH_2 erhalten. Dasselbe erwies sich als iden-

(1) Das Hydrazobenzol geht bei Behandlung mit Säuren in das isomere Diamidodiphenyl (Benzidin) $C_{12}H_8(NH_2)_2$ über. Vgl. Jahresber. f. 1864, 438. — (2) Ann. Chem. Pharm. **57**, 215. — (3) Jahresber. f. 1863, 423. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 480 (Corresp.).

tisch mit dem durch Umlagerung des isomeren Diazoamidobenzols entstehenden (1). Es ist somit der von Kekulé (1) angenommene Uebergang einer Diazoverbindung zur Azoverbindung direct nachgewiesen. Neben Amidoazobenzol bildete sich auch *Amidohydrazobenzol.*

Azoditolyldiamin, versuchte Darstellung.

A. W. Hofmann und A. Geyger (2) haben versucht, das Azoditolyldiamin $C_{14}H_{15}N_3$ darzustellen. Erhitzt man Toluidin auf einer gesättigten Kochsalzlösung zum Schmelzen und leitet durch die Salzlösung einen raschen Strom von salpetriger Säure, so erstarrt das Toluidin nach einiger Zeit zu einer krystallinischen Masse, welche man durch Waschen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol reinigt. Man erhält so wohlausgebildete dunkel citronengelbe Nadeln von der Zusammensetzung $C_{14}H_{15}N_3$. Da sich dieser Körper beim Kochen mit Salzsäure in Stickstoff, Kresol und Toluidin nach der Gleichung :

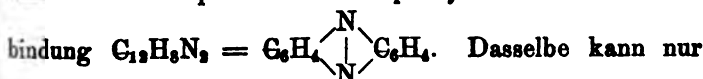


$$C_{14}H_{15}N_3 + H_2O = N_2 + C_7H_8O + C_7H_9N$$

zerlegt, mufs er als das dem Azoditolyldiamin isomere *Diazoamidotoluol* betrachtet werden.

Azophenylen.

P. Rasenack (3) erhielt bei der trockenen Destillation von azobenzoës. Calcium mit Kalkhydrat neben einem nicht näher untersuchten, dunkelrothen, in untergeordneter Menge auftretenden Körper eine als Azophenylen bezeichnete Verbindung

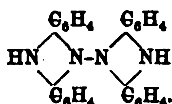


$C_{12}H_8N_2 = C_6H_4\langle N \mid N \rangle C_6H_4$. Dasselbe kann nur durch Sublimation aus dem Platintiegel vollkommen rein erhalten werden und bildet dann oft über einen Zoll lange feine hellgelbe glänzende Nadeln, die bei 170 bis 171° schmelzen und bei vorsichtigem Erhitzen in höherer Temperatur unzersetzt sublimiren. Seine Dämpfe besitzen einen angenehmen Zimmtgeruch. Es ist in heifsem Wasser nur

(1) Jahresber. f. 1866, 467. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 476. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 367.

Azophenylen. sehr wenig löslich, kann aber leicht mit Wasserdämpfen sublimirt werden, wobei es in kleinen Nädelchen erhalten wird. Von kaltem Alkohol braucht es etwa 50 Th. zur Lösung, in heifsem ist es dagegen leicht löslich, etwas schwerer in Aether und Benzol. Von verdünnten Säuren wird es nur sehr wenig gelöst. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit tief dunkelrother Farbe und wird daraus durch Wasser wieder unverändert abgeschieden. Durch concentrirte Salpetersäure scheint ein Nitroderivat zu entstehen, das in braunen krystallinischen Massen erhalten wurde. — *Bromazophenylen* $C_{12}H_8N_2Br_2$ entsteht, wenn man zu einer concentrirten alkoholischen Lösung von Azophenylen Brom zusetzt. Leichter erhält man es, indem man 1 Th. Azophenylen in 150 Th. Benzol löst und dann so lange Brom zufügt, bis keine Ausscheidung von gelben Krystallnadeln mehr stattfindet. Da es in Brom enthaltendem Benzol unlöslich ist, so scheidet es sich in fast theoretischer Menge aus. — Sättigt man eine alkoholische Lösung von Azophenylen mit Ammoniakgas und leitet dann Schwefelwasserstoff ein, so färbt sich die Flüssigkeit bald braun und es scheiden sich kleine farblose rhombische Blättchen von *Hydrazophenylen* $C_{12}H_{10}N_2$ aus. Bei einigen Operationen wurden als Zwischenproduct intensiv blau gefärbte Krystallnadeln beobachtet, die sich bei fortgesetztem Einleiten von Schwefelwasserstoff in die farblosen Nadeln verwandelten. Diese müssen schnell abgeprefst und in verschlossenen Gefäfsen aufbewahrt werden, da sie sich an der Luft rasch bläulich oder grünlich färben. Das Hydrazophenylen ist in Wasser und Benzol fast unlöslich und in kaltem Alkohol schwer löslich. Bei 200° giebt es Wasserstoff ab und geht schliefslich unter vorübergehender Bildung eines blau gefärbten Zwischenproductes fast ganz wieder in Azophenylen über. Beim Kochen mit verdünnten Säuren wird es mit intensiv grüner Farbe gelöst und beim Erkalten scheiden sich grüne Krystalle aus, die jedoch die Säure in nicht constanten Mengen enthalten. In concentrirter Schwe-

felsäure löst es sich mit tief dunkelgrüner Farbe, die nach einiger Zeit in eine gelbbraune übergeht. Läfst man aber diese Lösung einige Zeit an feuchter Luft stehen, so tritt die grüne Farbe wieder hervor und es scheiden sich olivengrüne Krystallnadeln aus, die beim Waschen mit Wasser Schwefelsäure abgeben. Auf Zusatz von Salzsäure enthaltendem Platinchlorid zu einer alkoholischen Lösung von Hydrazophenylen entsteht ein *Platindoppelsalz* $2(C_{12}H_{10}N_2)$, $2HCl, PtCl_4$ oder vielleicht $C_{24}H_{18}N_4, 2HCl, PtCl_4$. Es scheint, dafs nicht das Hydrazophenylen die Eigenschaften einer Base besitzt, sondern aus ihm beim Behandeln mit einer Säure erst eine Base gebildet wird, indem 2 Mol. Hydrazophenylen unter Verlust von 2 At. Wasserstoff zu 1 Mol. zusammentreten : Azophenylen.



Nach Versuchen von H. Pfeifer (1) entsteht bei der trockenen Destillation von azodracyls. Calcium (2) mit oder ohne Zusatz von Kalk das von Rasenack beschriebene Azophenylen, welches in allen seinen Eigenschaften mit diesem übereinstimmte.

A. W. Hofmann und A. Geyger (3) machten Mittheilung über einige von den aromatischen Azodiaminen abstammende Farbstoffe. Auf Azodiphenyldiamin $C_{12}H_{11}N_3$ Von Azodiaminen abstammende Farbstoffe.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 610. — (2) Bei der Ueberführung der durch Oxydation von Toluol mit Salpetersäure erhaltenen Nitrodracylsäure in die Azodracylsäure beobachtete Pfeifer, dafs nicht die der Gleichung :



$$2\,C_7H_5NO_4 + 8\,Na + 4\,H_2O = 8\,NaHO + C_{14}H_{10}N_2O_4$$

entsprechende Natriummenge für die Umsetzung verbraucht wird, sondern dafs schon, wenn etwa $^3/_4$ der berechneten Natriummenge als Amalgam zugesetzt ist, eine lebhafte Wasserstoffentwickelung eintritt. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 472; Berl. Acad. Ber. 1872, 458; Lond. R. Soc. Proc. **20**, 481; Chem. News **26**, 303.

Von Azodiaminen abstammende Farbstoffe.

wirkt Anilin (1) in analoger Weise wie Naphtylamin auf Azodinaphtyldiamin (2) ein, indem eine von Hofmann und Geyger als *Azodiphenylblau* bezeichnete Verbindung $C_{18}H_{15}N_3$ entsteht :



$$C_{12}H_{11}N_3 + C_6H_7N = C_{18}H_{15}N_3 + NH_3.$$

Zur Darstellung desselben erhitzt man gleiche Gewichte von Azodiphenyldiamin und salzs. Anilin mit dem doppelten Gewicht Alkohol 4 bis 5 Stunden lang auf 160°, wobei sich keine gasförmigen Verbindungen bilden, entfernt darauf durch Behandlung mit siedendem Wasser unverändertes salzs. Anilin und Salmiak, löst unter Zusatz von Salzsäure in Alkohol und fällt die Base mit Natronlauge aus. Nach dem Auswaschen mit Wasser löst man wieder in Alkohol und Salzsäure und erhält durch theilweises Abdestilliren des Alkohols beim Erkalten der Lösung das salzs. Salz als undeutlich krystallinische dunkelblaue Masse. Auf Zusatz von Natronlauge zu der concentrirten alkoholischen Lösung dieses Salzes scheidet sich die Base, welche dieselbe Zusammensetzung wie das Violanilin (3) besitzt, als dunkelbraunes Pulver aus, das in Wasser unlöslich ist, sich aber in Alkohol und Aether mit rothbrauner Farbe löst. Das *salzs. Salz* $C_{18}H_{15}N_3$, HCl löst sich nicht in Wasser und in Aether, dagegen ziemlich leicht in Alkohol. Die Lösung besitzt eine tief violettblaue Farbe, färbt Seide und Wolle, aber viel weniger schön als die substituirten Rosaniline. Es verliert wie die Salze des Azodiphenylblau's überhaupt leicht Säure und scheidet sich nur bei Gegenwart von überschüssiger Salzsäure unzersetzt aus. Das *jodwasserstoffs. Salz* $C_{18}H_{15}N_3$, HJ besitzt analoge Eigenschaften wie das chlorwasserstoffs. Salz. Das *pikrins. Salz* $C_{18}H_{15}N_3$, $C_6H_3(NO_2)_3O$ ist ein blaues, in Wasser und Aether unlösliches, in Alkohol sehr schwer lösliches Pulver. — Trägt

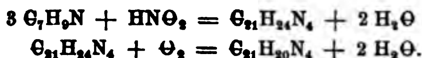
(1) Jahresber. f. 1865, 419. — (2) Jahresber. f. 1869, 701. — (3) Jahresber. f. 1866, 433.

Von Azodiaminen abstammende Farbstoffe.

man in die alkoholische, freie Salzsäure enthaltende Lösung des salzs. Azodiphenylblau's Zink ein, so entfärbt sich die Lösung, wird aber an der Luft wieder blau. Die Darstellung einer Leukobase in reinem Zustande gelang weder auf diese Weise, noch mittelst Schwefelammonium. — Läfst man salzs. Toluidin und Naphtylamin auf Azodiphenyldiamin einwirken, so entstehen blaue Farbstoffe, welche ähnliche Eigenschaften wie das Azodiphenylblau zeigen und höchst wahrscheinlich die Formeln $C_{19}H_{17}N_3$ und $C_{22}H_{17}N_3$ besitzen. — Bei Einwirkung von Diazoamidotoluol $C_{14}H_{15}N_3$ (1) auf salzs. Anilin, Toluidin und Naphtylamin in alkoholischer Lösung bei 150° entstehen neben anderen Producten ebenfalls Farbstoffe. Es wurde durch besondere Versuche festgestellt, dafs bei Anwendung von salzs. Anilin kein Rosanilin gebildet wurde. — Hofmann und Geyger (2) haben ferner das *Safranin* untersucht. Nach Mené (3) erhält man dasselbe durch successive Behandlung von Anilin mit salpetriger Säure und Arsensäure und eignen sich hierzu nach einer Mittheilung von Girard an Hofmann und Geyger vorzugsweise die hochsiedenden Theile des Anilinöls. Nach diesem Verfahren haben Hofmann und Geyger das Safranin erhalten. Die Ausbeute war klein und traten stets Nebenproducte in grofser Menge auf. Die Darstellung des Safranins gelang am Besten durch Anwendung von Chromsäure als Oxydationsmittel. Aus reinem Anilin konnte nach dieser Methode kein Safranin erhalten werden, eben so wenig aus starrem Toluidin, oder einer Mischung von Anilin und starrem Toluidin, wohl aber wurde dasselbe bei Anwendung von reinem flüssigem Toluidin vom Siedep. 198° erhalten. Das Safranin, dem nach der Analyse der unten angeführten Salze die Formel $C_{21}H_{20}N_4$ zukommt, entsteht demnach gemäfs den Gleichungen :

(1) Dieser Bericht S. 675. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 526; Berl. Acad. Ber. 1872, 463; Dingl. pol. J. **205**, 450. — (3) Chem. News **25**, 215.

Von Azodiaminen abstammende Farbstoffe.



$$3\,C_7H_9N + HNO_2 = C_{21}H_{24}N_4 + 2\,H_2O$$
$$C_{21}H_{24}N_4 + O_2 = C_{21}H_{20}N_4 + 2\,H_2O.$$

Das Safranin läfst sich aus dem chlorwasserstoffs. Salz nicht durch Ammoniak oder Natronlauge abscheiden, da es in Wasser löslich ist. Behandelt man die wässerige Lösung des salzs. Salzes mit Silberoxyd, so erhält man eine tief gelbroth gefärbte Flüssigkeit, welche beim Eindampfen und Abkühlen rothbraune, in feuchtem Zustande von denen des salzs. Salzes nicht zu unterscheidende Krystalle liefert, die nach dem Trocknen bei 100° einen schwachen grünlichen Metallglanz besitzen. Es konnte nicht ganz rein erhalten werden, da die Lösung etwas Chlorsilber zurückhält, das sich beim Abdampfen mit dem Safranin ausscheidet. Es löst sich leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether. Das *salzs. Safranin* $C_{21}H_{20}N_4$, HCl, welches als Ausgangspunkt zur Darstellung der beschriebenen Safraninverbindungen diente, war aus dem „Safranin" des Handels gewonnen. Das feste Rohproduct enthielt kohlens. Calcium und Kochsalz. Das salzs. Salz wurde daraus durch Auskochen mit Wasser und Umkrystallisiren des sich beim Erkalten ausscheidenden Productes aus heifsem Wasser erhalten. Bei diesen Operationen erleidet es, wie die Safraninsalze überhaupt, theilweise Zersetzung unter Abspaltung von Säure, indem es immer löslicher und weniger krystallinisch wird. Auf Zusatz von Salzsäure zu den Mutterlaugen wird es wieder krystallinisch ausgefällt. Um ein normales Salz zu erhalten, mufs die siedende Flüssigkeit bei der letzten Krystallisation mit Salzsäure angesäuert werden. Aus dieser Lösung scheidet es sich beim Erkalten in feinen Krystallen von röthlicher Farbe ab. Wie in reinem Wasser löst sich das Salz auch in Alkohol in der Wärme viel reichlicher als in der Kälte. In Aether ist es unlöslich, ebenso in concentrirten Salzlösungen. Die Lösungen besitzen eine intensiv rothgelbe Farbe und zeigen eine eigenthümliche Fluorescenz, welche einigermafsen an die des Magdalaroths erinnert. Auf Zusatz von Aether wird es

alkoholische Lösung gefällt. Das *Platinsalz* $2(C_{21}H_{20}N_4, HCl)PtCl_4$ erhält man durch Fällung einer warmen Lösung des salzs. Salzes mit überschüssigem Platinchlorid und Auswaschen mit verdünnter Salzsäure, da reines Wasser es zersetzt. Es bildet ein krystallinisches gelbrothes Pulver, welches im Wasser, Alkohol und Aether fast unlöslich ist. Das *salpeters. Salz* $C_{21}H_{20}N_4, HNO_3$ erhält man durch Versetzen der heifsen wässerigen Lösung der freien Base mit überschüssiger Salpetersäure. Beim Erkalten der Lösung krystallisirt es in rothbraunen Nadeln aus, welche in kaltem Wasser sehr schwer löslich sind, sich aber reichlich in siedendem Wasser lösen. In kaltem Alkohol löst es sich erheblich leichter als in Wasser. Es ist in Wasser viel weniger löslich als das salzs. Salz. Die *Pikrinsäureverbindung* $C_{21}H_{20}N_4, C_6H_3(NO_2)_3O$ fällt auf Zusatz einer wässerigen Lösung von Pikrinsäure zu der Lösung des salzs. oder salpeters. Safranins in braunrothen Nadeln aus, die in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich sind. — Die folgenden Salze wurden nicht analysirt. Das *bromwasserstoffs. Salz* scheidet sich auf Zusatz von Bromwasserstoffsäure zu einer Lösung der Base in mikroskopischen Nadeln aus, welche in Wasser so schwer löslich sind, dafs die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit fast ungefärbt erscheint. In siedendem Wasser ist es löslich und krystallisirt beim Erkalten wieder aus. Auf Zusatz von Bromwasser zu der Lösung des salzs. Salzes entsteht ein röthlicher krystallinischer Niederschlag, welcher in kaltem Wasser schwer löslich ist. Beim Umkrystallisiren aus heifsem Wasser erhält man Krystallnadeln, welche metallisch grünen Glanz besitzen. Das *jodwasserstoffs. Salz* wird wie das bromwasserstoffs. Salz dargestellt und besitzt ähnliche Eigenschaften wie dieses. Das *schwefels. Salz* ist ziemlich löslich und krystallisirt in feinen Nadeln. Das *oxals. Salz* ist etwas schwerer löslich als das schwefels. Salz. Mit Essigsäure giebt die Lösung der Base keinen Niederschlag; beim freiwilligen Verdunsten der Lösung hinterbleibt das *essigs.*

Von Azodiaminen abstammende Farbstoffe.

Salz als undeutlich krystallinische Masse. — Sämmtliche Salze des Safranins zeigen eine sehr charakteristische Reaction. Auf Zusatz von concentrirter Salzsäure oder besser noch von Schwefelsäure verwandelt sich die rothbraune Farbe der Lösung in eine violette, die mit der Vermehrung der Säure tiefblau wird, um alsdann in Dunkelgrün und schliefslich in Lichtgrün überzugehen. Verdünnt man darauf langsam mit Wasser, so erfolgt die Farbenwandlung in umgekehrter Reihenfolge.

Indigotin. Nach E. Jacobsen (1) ist Nitrobenzol ein gutes Lösungsmittel für Indigotin (2). Die warme tiefblaue Lösung scheidet beim Erkalten das Indigotin in Krystallflocken ab und erscheint dann tief roth gefärbt. Andere Lösungsmittel für Indigotin sind : Ricinusöl, Aceton, Chloralhydrat, Campher, Terpentinöl, Copaivabalsam, Cedernöl, Amylalkohol, Lavendelöl, weifses Bienenwachs, Japanesisches Pflanzenwachs und Carnaubawachs. Bei starkem Erhitzen mit weifsem Wachs wird das Indigotin reducirt. Nach C. Méhu (3) löst sich Indigotin in kochendem starkem Alkohol und Methylalkohol. Auch in Phenol löst es sich und scheidet sich beim Erkalten der warmen Lösung in kleinen gut ausgebildeten Krystallen aus.

Nitrile. Bildung von Nitrilen und Amiden. E. A. Letts (4) erhielt beim Erhitzen mehrerer Säuren mit Schwefelcyankalium die entsprechenden Amide und Nitrile. Bei diesen Reactionen entweicht Kohlenoxysulfid, Schwefelwasserstoff und Kohlensäure. Letts giebt beispielsweise für die Zersetzung der Essigsäure die folgenden Gleichungen :

(1) Chem. News 26, 234. — (2) Jahresber. f. 1871, 757. (3) Pharm. J. Trans. [3] 3, 645; Chem. Centr. 1872, 87; J. pharm. [4] 40, 412. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 669.

Bildung von Nitrilen und Amiden.


$C_2H_3O\text{-}OH + CHNS = C_2H_3O\text{-}NH_2 + COS$


$C_2H_3O\text{-}NH_2 + COS = C_2H_3N + CO_2 + H_2S.$

Gepulvertes Schwefelcyankalium löst sich leicht in siedender Essigsäure unter Entwickelung der genannten Gase. Die Reaction verläuft indessen ziemlich langsam und es bedurfte mehrtägigen Siedens, ehe aus einer Mischung von 180 g Essigsäure und 100 g Schwefelcyankalium alles Gas entwichen war. Bei nachheriger Destillation geht zwischen 216 und 220° das *Acetamid* über, indem in der Retorte reines essigs. Kalium hinterbleibt (1). — Die Einwirkung von Isobuttersäure auf Schwefelcyankalium vollendet sich rascher. Bei der Destillation des Productes geht unterhalb 200° ein Gemenge von Isobuttersäure und *Isobutyronitril* C_4H_7N (2) über, aus dem durch Behandlung mit Natron und Fractioniren das Nitril, welches bei 107 bis 108° siedet, rein erhalten wird. Beim Kochen mit Kali liefert es wieder Isobuttersäure. Das *Isobutyramid* $C_4H_7O\text{-}NH_2$ destillirt vollkommen unzersetzt zwischen 216 und 220°. Es bildet eine weifse Krystallmasse von angenehm aromatischem Geruch, welche bei 100 bis 102° schmilzt und bei etwas höherer Temperatur in irisirenden Blättchen sublimirt. Es löst sich leicht in Wasser und Alkohol, schwerer in Aether. Aus 200 g Isobuttersäure wurden 60 g reines Amid erhalten. — Die Einwirkung der Valeriansäure verläuft in analoger Weise. Das *Valeronitril* hatte den Siedepunkt 125 bis 128°. Bei Behandlung mit rauchender Salpetersäure verwandelt es sich in eine nicht näher untersuchte krystallinische Verbindung. Das *Valeramid* ist eine weifse Krystallmasse von angenehmem aromatischem, an Baldrianwurzel erinnerndem Geruch, welche in Wasser, Alkohol und Aether löslich ist. Aus heifsem Wasser krystallisirt es in dünnen grofsen Blättern. Es schmilzt bei 126 bis 128° und

(1) Die Bildung von *Acetonitril* wurde nicht durch Versuche nachgewiesen. Diacetamid entstand dabei nicht, auch als vollständig entwässerte Essigsäure angewandt wurde. — (2) Jahresber. f. 1865, 318.

Bildung von Nitrilen und Amiden.

sublimirt weit unter dem Siedepunkt, welcher zwischen 230 und 232° liegt. Es destillirt ohne Zersetzung. — Bei Einwirkung aromatischer Säuren auf Schwefelcyankalium werden fast ausschliefslich Nitrile erzeugt; jedenfalls tritt die Amidbildung so sehr zurück, dafs sie kaum wahrnehmbar ist. Benzoësäure und Schwefelcyankalium wirken im trockenen Zustande bei 190° auf einander ein, indem Schwefelwasserstoff und Kohlensäure entweicht. Bei höherer Temperatur geräth die Masse in's Sieden und nach einer halben Stunde schwillt sie zu einer weifsen festen Substanz auf. Darauf wird destillirt und die Destillation so weit als möglich fortgesetzt, ohne dafs das hinterbleibende benzoës. Kalium verkohlt. Das übergegangene Gemenge von *Benzonitril* und Benzoësäure versetzt man mit Ammoniak und destillirt ersteres mit Wasserdämpfen ab. Man erhält etwa 80 Proc. der theoretischen Menge an Benzonitril. Ein Versuch mit Cuminsäure gab ebenfalls sehr befriedigende Resultate. Die Reactionstemperatur war 211°. Das *Cumonitril* wird wie das Benzonitril gereinigt. Zimmtsäure gab bei gleicher Behandlung ein flüssiges Destillat, das jedoch kein Nitril enthielt. Die Zimmtsäure scheint sich, noch ehe sie von der Schwefelcyanwasserstoffsäure angegriffen wird, in Kohlensäure und Styrol zu zersetzen. — Auch Fr. Pfankuch (1) hat durch Erhitzen von benzoës. und essigs. Salzen mit überschüssigen Schwefelcyanmetallen Nitrile erhalten. Beim Erhitzen eines Gemenges von benzoës. Baryum mit Schwefelcyanbaryum destillirte ein Product über, welches nach Pfankuch aus *Tolan, Benzonitril* und zwei anderen Nitrilen bestand, von denen das eine flüssig, das andere fest war. Das nach dem Abdestilliren des Benzonitrils übergehende flüssige Nitril soll nach Pfankuch beim Kochen mit Kalilauge das Kaliumsalz einer bei 101° schmelzenden Säure von der Forml

(1) J. pr. Chem. [2] 6, 113.

$(C_6H_5)C(COOH)$ liefern, welche Pfankuch als *Benzacrylsäure* bezeichnet. Der nach dem Abdestilliren dieses flüssigen Nitrils hinterbleibende Destillationsrückstand von Tolan und festem Nitril liefert beim Kochen mit Kali eine Säure, welche mit der Säure übereinzustimmen scheint, die beim Zersetzen des Cyanproductes entsteht, welches man durch Einleiten von Cyangas in eine alkoholische Lösung von Tolan erhält. Durch Ueberleiten von Tolan über erhitztes Cyanquecksilber oder Cyansilber scheinen die beiden Nitrile, das flüssige und das feste, zu entstehen. — Beim Erhitzen von essigs. Blei mit Schwefelcyanblei entstehen nach Pfankuch *Acetonitril, Divinyl* und ungefähr 50 Proc. anderer Nitrile, welche bei der Destillation von 90° an unter theilweiser Zersetzung übergehen. Das zuerst überdestillirende Oel lieferte bei Behandlung mit Natronlauge das Natriumsalz der *Acrylsäure.* Bildung von Nitrilen und Amiden.

Setzt man, nach E. Sell und R. Biedermann (1), zu in Aether suspendirtem Knallquecksilber unter Umschütteln so lange Jod in kleinen Portionen zu, bis neben dem gebildeten rothen Quecksilberjodid kein Knallquecksilber mehr zu bemerken ist, filtrirt und läſst das Filtrat verdunsten, so erhält man Dijodnitroacetonitril $CJ_2(NO_2)(CN)$, welches man durch häufiges Umkrystallisiren aus möglichst wenig Aether von beigemengtem Jodquecksilber trennt. Freies Jod entfernt man daraus durch schnelles Waschen der zerriebenen Krystallmasse mit ganz verdünnter Natronlauge. Aus Aether krystallisirt es in gut ausgebildeten monoklinen farblosen Prismen, welche bis zur Länge von einigen Millimetern erhalten wurden. Bei 70° wird es gelb, bei 86° schmilzt es zu einer rothen Flüssigkeit und bei 170° zersetzt es sich vollständig. Bei Einwirkung von Alkalien entwickelt sich Ammoniak. Durch Salpetersäure wird es kaum angegriffen. Beim Erwärmen mit concentrirter Dijodnitroacetonitril.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 89.

Schwefelsäure wird es unter Jodabscheidung zersetzt. Bei Behandlung mit Zinn und Salzsäure tritt zuerst reichlich Blausäure auf, zuletzt entsteht Methylamin. Mit Schwefelwasserstoff zersetzt es sich unter Abscheidung von Schwefel.

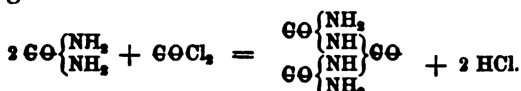
Benzonitril, Nichtbildung. Ch. Girard und G. de Laire (1) zeigen, dafs die Angabe von L. Dusart und Ch. Bardy (2), wonach beim Erhitzen von phenolsulfos. Natrium und Cyankalium Benzonitril entstehe, falsch ist. Es destillirte dabei unter Aufblähen der Masse Phenol über, das bald erstarrte.

Amide und Amidosäuren der Fettreihe. Amide gegen Phosgen. E. Schmidt (3) hat nachgewiesen, dafs der von Poensgen (4) dargestellte *Cyanharnstoff* identisch mit *Ammelid* und die von Demselben beschriebene *Dicyansäure*, wie schon Hallwachs (5) vermuthete, identisch mit *Cyanursäure* ist. Um zu einer Synthese der Dicyansäure zu gelangen, liefs Schmidt flüssiges Phosgen auf Harnstoff einwirken. Die erhaltenen Resultate veranlafsten Ihn, die Einwirkung des Phosgens auf verschiedene Harnstoffderivate und Amide zu untersuchen. — *Einwirkung von Phosgen auf Harnstoff.* Je 10 bis 15 g des fein geriebenen, bei 100° getrockneten Harnstoffs wurden mit einem reichlichen Ueberschusse flüssigen Phosgens eingeschmolzen und zwei Tage lang im Luftbade bis auf 100° erhitzt. Der Harnstoff war auf synthetischem Wege, das Phosgen durch directe Vereinigung von Kohlenoxyd und Chlor im Sonnenlichte erhalten. Beim Oeffnen des Rohres entwich unter starkem Druck Chlorwasserstoff und nach dem Abdestilliren des überschüssigen Phosgens blieb eine lockere, poröse, in kaltem Wasser unlösliche weifse Masse zurück. Nach

(1) Compt. rend. **74**, 812. — (2) Compt. rend. **73**, 1276. — (3) J. pr. Chem. [2] **5**, 35. — (4) Jahresber. f. 1863, 310. — (5) Jahresber. f. 1868, 315.

Amide gegen Phosgen.

der Reinigung des Productes durch Waschen mit kaltem Wasser wurde dasselbe in viel kochendem Wasser gelöst. Beim Erkalten schied sich in grofser Menge ein krystallinisches Pulver aus, welches unter dem Mikroskop in Form undeutlich ausgebildeter, excentrisch gruppirter Nadeln erscheint. Es ist unlöslich in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, fast unlöslich in kaltem Alkohol und Wasser, leichter in siedendem. Bei schnellem Erhitzen zerfällt der Körper in Ammoniak und Cyansäure, bei allmäliger Erwärmung in Ammoniak und Cyanursäure. Die Analyse ergab die Zusammensetzung $C_3H_6N_4O_3$ und durch sein Verhalten giebt sich der Körper als *Carbonyldiharnstoff* zu erkennen. Seine Bildung erfolgt nach folgender Gleichung :



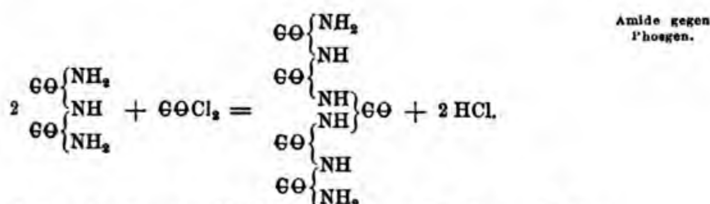
$$2\,CO\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases} + COCl_2 = \begin{matrix}CO\begin{cases}NH_2\\NH\end{cases}\\CO\begin{cases}NH\\NH_2\end{cases}\end{matrix}\!\!\Big\}CO + 2\,HCl.$$

Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure oder Salpetersäure wird der Carbonyldiharnstoff unter Entweichen von Kohlensäure und Bildung von Ammonsalzen zersetzt. Beim Einleiten von salpetriger Säure in die heifse Lösung desselben entwickelt sich Kohlensäure und Stickstoff, Ammonsalze bleiben im Rückstand. Aetzende und kohlens. Alkalien lösen den Körper unzersetzt auf und verwandeln ihn erst beim Kochen in Ammoniak und Cyanursäure. Er verhält sich indifferent gegen Säuren, Basen und Salze. Nur mit salpeters. Quecksilberoxydlösung entsteht in der heifsen Lösung des Carbonyldiharnstoffs ein voluminöser krystallinischer Niederschlag von *Carbonyldiharnstoff-Quecksilberoxyd* $C_3H_6N_4O_3 + HgO$, welcher in kaltem und auch in heifsem Wasser vollständig unlöslich ist. Verdünnte Säuren lösen die Verbindung, indem sie derselben das Quecksilberoxyd entziehen. — *Einwirkung von Phosgen auf Carbonyldiharnstoff.* Erhitzt man Carbonyldiharnstoff mit überschüssigem Phosgen 12 Stunden lang auf 150 bis

Amide gegen Phosgen.

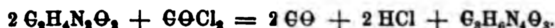
160°, so entweicht beim Oeffnen des Rohres von Neuem ein starker Strom von Chlorwasserstoff. Die nach Entfernung des Phosgens zurückbleibende Masse löst sich leichter als der Carbonyldiharnstoff. Aus der heifsen wässerigen Lösung derselben scheiden sich kleine glänzende Krystalle aus. Dieselben lieferten mit ammoniakalischer Kupferlösung neben den charakteristischen amethystrothen Krystallen von cyanursaurem Kupferoxydammoniak auch einzelne kleine tiefblaue Krystalle von abweichender Form, was namentlich bei der zweiten und dritten Krystallisation geschah. Ein aus diesen Krystallen dargestelltes Silbersalz stand in Bezug auf seine Zusammensetzung in der Mitte zwischen dem sauren dicyansauren und dem zweidritteltricyans. Salze. Die Anwesenheit von *Dicyansäure* in dem Reactionsproducte scheint hierdurch erwiesen. Dieselbe durch Krystallisation von der in gröfserer Menge gebildeten Cyanursäure zu trennen, gelang nicht. Vermuthlich wird bei der hohen Temperatur der Einwirkung der gröfste Theil der anfangs gebildeten Dicyansäure in Cyanursäure umgewandelt. — *Einwirkung von Phosgen auf Biuret.* Umkrystallisirtes, fein gepulvertes und bei 100° getrocknetes Biuret wurde in Quantitäten von 10 g mit einem reichlichen Ueberschusse von flüssigem Phosgen eingeschmolzen und 12 Stunden lang auf 60° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres entwich Chlorwasserstoff. Die nach dem Entfernen des überschüssigen Phosgens zurückbleibende poröse weifse Masse wurde wie oben durch mehrmaliges Lösen und Abscheiden aus heifsem Wasser gereinigt und stellt schliefslich ein lockeres, weifses, krystallinisches Pulver dar, welches sich beim Erkalten der heifsen wässerigen Lösung in warzenartiger Form ausscheidet. Die Analyse führte zur empirischen Formel $C_5H_8N_6\Theta_5$. Die Bildung dieses Körpers verläuft analog der des Carbonyldiharnstoffs, er ist also als *Carbonyldibiuret* aufzufassen :

Amide gegen Phosgen.



Sein Verhalten ist dem des Carbonyldiharnstoffes fast vollständig analog. Bei der Einwirkung von salpetriger Säure bildet sich Kohlensäure, Ammoniak und als intermediäres Product salpeters. Harnstoff, der dann bei weiterer Einwirkung vollständig in Kohlensäure, Stickstoff und Wasser zerfällt. Das Carbonyldibiuret erweist sich eben so indifferent, wie der Carbonyldiharnstoff. Beim Vermischen seiner heifsen verdünnten Lösung mit salpeters. Quecksilberoxyd entsteht ein voluminöser weifser Niederschlag von *Carbonyldibiuret-Quecksilberoxyd* von der Formel $\mathrm{C_5H_8N_6O_5 + 3\,HgO}$. — *Einwirkung von Phosgen auf Carbonyldibiuret.* In gleicher Weise wie auf den Carbonyldiharnstoff wirkt überschüssiges Phosgen bei 140 bis 150° noch weiter auf Carbonyldibiuret ein, wobei als Endproduct *Cyanursäure* entsteht; sie wurde durch Analyse des Silbersalzes nachgewiesen. Bezüglich der sich hier anschliefsenden theoretischen Betrachtungen wird auf die Abhandlung verwiesen. — *Einwirkung von Phosgen auf Oxamid.* Die Einwirkung des Phosgens auf Oxamid findet erst bei der Temperatur von 170 bis 175° statt, aber bereits nach 15 bis 20 Minuten langem Erhitzen zersprang der gröfste Theil der Röhren. Beim Oeffnen eines stark abgekühlten Rohres entwich unter äufserst starkem Drucke ein Gemenge von Chlorwasserstoff und Kohlenoxyd. Die zurückbleibende bräunliche Masse gab an kaltes Wasser geringe Mengen von Ammonsalzen ab und löste sich beim Kochen fast vollständig mit röthlicher Farbe. Beim Erkalten der mit Thierkohle entfärbten Lösung schied sich ein weifses krystallinisches Pulver aus, welches sich als Carbonyldiharnstoff $\mathrm{C_3H_6N_4O_3}$ erwies. Die Umsetzung verlief also nach folgender Gleichung :

Amide gegen Phosgen.



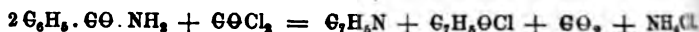
$$2\,C_2H_4N_2O_2 + COCl_2 = 2\,CO + 2\,HCl + C_3H_6N_4O_3.$$

Die Oxalylgruppe erleidet also bei dieser Reaction Spaltung. — *Einwirkung von Phosgen auf Benzamid.* In vorher beschriebener Weise wurde das Benzamid mit einem Ueberschufs von flüssigem Phosgen einige Stunden auf 160 bis 170° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres entwichen Chlorwasserstoff, Kohlensäure und Dämpfe von Benzoylchlorür. Als Rückstand blieb nach Entfernung des Phosgens eine breiige Masse, aus welcher sich beim Vermischen mit Wasser in gelinder Wärme ölartige Tropfen von Benzonitril, Benzoësäure und ein weifser pulverförmiger Körper ausschieden, während neben geringen Mengen von Benzoësäure Chlorammonium sich in Lösung befand. Die ausgeschiedenen festen Körper wurden vom Benzonitril getrennt und von Benzoësäure durch Behandeln mit kaltem Alkohol befreit. Der noch bleibende Rückstand lieferte beim Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol feine Nädelchen. Hierbei blieb eine geringe Menge eines weifsen krystallinischen Körpers ungelöst, welcher seinem Verhalten nach mit dem von Cloëz (1) dargestellten und später von Engler (2) bei Einwirkung von Brom auf Benzonitril beobachteten *Kyaphenin* identisch zu sein schien. Die Analyse des aus der alkoholischen Lösung nadelförmig ausgeschiedenen Körpers führte zur Formel $C_{15}H_{12}N_2O_3$. Derselbe ist *Carbonyldibenzamid* oder *Dibenzoylharnstoff* und bildet sich bei der obigen Reaction nach folgender Gleichung :



$$2\,C_6H_5.CO.NH_2 + COCl_2 = CO(NH.C_7H_5O)_2 + 2\,HCl.$$

Jedoch läuft bei der Behandlung von Benzamid mit Phosgen eine andere Zersetzung nebenher und zwar die des gröfseren Theiles in Benzonitril, Benzoylchlorür, Kohlensäure und Chlorammonium :

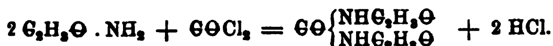


$$2\,C_6H_5.CO.NH_2 + COCl_2 = C_7H_5N + C_7H_5OCl + CO_2 + NH_4Cl.$$

(1) Jahresber. f. 1860, 357. — (2) Jahresber. f. 1865, 338.

Das Carbonyldibenzamid bildet feine seideglänzende verfilzte Nadeln, welche in Wasser sehr wenig, leichter in siedendem Alkohol löslich sind. Es schmilzt beim Erhitzen und sublimirt ohne Zersetzung. Concentrirte Mineralsäuren oder Kalilauge wirken erst beim Kochen zersetzend darauf ein. — *Einwirkung von Phosgen auf Acetamid.* Erhitzt man Acetamid und Phosgen eine Stunde lang auf 50°, so entweichen beim Oeffnen des Rohres unter starkem Druck Kohlensäure und Chlorwasserstoff. Der breiartige Rückstand scheidet bei Zusatz von Wasser einen röthlichen, pulverförmigen Körper und gleichzeitig ölige Tropfen von Acetonitril und Acetylchlorür ab. In der wässerigen Lösung befanden sich Essigsäure und Chlorammonium. Der feste Körper zeigte nach dem Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol die Zusammensetzung $C_5H_8N_2O_3$ und erwies sich als *Carbonyldiacetamid* oder *Diacetylharnstoff*. Seine Entstehung geht gemäfs folgender Gleichung vor sich :

Amide gegen Phosgen.



$$2\,C_2H_3O.NH_2 + COCl_2 = CO\begin{cases}NHC_2H_3O\\NHC_2H_3O\end{cases} + 2\,HCl.$$

Gleichzeitig verläuft eine andere Reaction nach der Gleichung :



$$2C_2H_3O.NH_2 + COCl_2 = C_2H_3OCl + C_2H_3N + CO_2 + NH_4Cl.$$

Das Carbonyldiacetamid bildet luftbeständige nadelförmige rhombische Krystalle, welche sich langsam in kaltem, leichter in heifsem Wasser und Alkohol lösen. Beim Erhitzen sublimirt es ohne Zersetzung nach vorhergehendem Schmelzen. Es ist wie die vorher beschriebenen Körper indifferent. Die Einwirkung des Phosgens auf Amide scheint in typischer Weise vor sich zu gehen, indem eine Aneinanderlagerung zweier Moleküle des Amids durch Ausscheidung je eines Atomes Wasserstoff der Ammoniakreste und deren Ersatz durch Carbonyl stattfindet.

Formamid und Aethylformamid.

Bringt man, nach A. W. Hofmann (1), wasserfreies Aethylamin mit Chloral zusammen, so entsteht alsbald

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 247.

44*

durch directe Vereinigung beider Substanzen eine weifse Krystallmasse, welche bei der Destillation unter Abspaltung von Chloroform reichliche Mengen von reinem Aethylformamid vom Siedepunkt 199° liefert. — Auch das Formamid selbst kann auf analoge Weise, obwohl minder vortheilhaft gewonnen werden.

Acediamin. N. Tawildarow (1) hat auf keine Weise das von Strecker (2) beschriebene Acediamin erhalten können. Er erhielt nur ein Gemenge von salzs. Diacetamid mit Salmiak. — Beim Erhitzen von Acetamid und Aldehyd in zugeschmolzenen Röhren entsteht der Körper $CH_3 . CH\langle{}^{NH . C_2H_3O}_{NH . C_2H_3O}$. Er bildet grofse prismatische Krystalle, welche bei 169° schmelzen und sich theilweise beim Destilliren zersetzen. Säuren scheiden daraus Aldehyd ab.

Acetamid gegen Aldehyd.

Chloral-Acetamid. O. Wallach (3) hat das von Jacobsen (4) beschriebene Chloralacetamid $C_2H_3O . NH_2$, C_2HCl_3O untersucht. Es entsteht bei Einwirkung von Acetamid auf Chloral oder Chloralhydrat, krystallisirt am besten aus Aetheralkohol und schmilzt bei 156 bis 157° unter Aufschäumen. Bei der Destillation zerfällt es in seine Componenten. Bei Einwirkung wässeriger Alkalien spaltet sich Chloroform ab. Mit concentrirtem alkoholischem Kali tritt eine heftige Reaction ein, indem sich ein übelriechender Körper bildet. Wird es mit verdünnten Säuren unter Zusatz von Alkohol nur schwach erwärmt, so tritt alsbald Essigäther auf, wonach es durch wässerige Säuren zersetzt wird; hingegen bleibt es beim Einleiten von Chlorwasserstoff in seine ätherische Lösung unverändert.

Harnstoff. C. Ph. Falk (5) glaubt aus einer Stelle der Elementa Chemiae (98. Procefs) von Hermann Boerhave schliefsen zu dürfen, dafs der von dem Letzteren als das natür-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 477 (Corresp.). — (2) Jahresber. f. 1857, 342. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 254. — (4) Jahresber. f. 1871, 510. — (5) Arch. Pharm. [2] **150**, 38.

liche Salz des Urins beschriebene krystallisirte Körper Harnstoff gewesen sei. Boerhave sei mithin als Entdecker des Harnstoffes anzusehen.

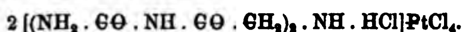
Bromacetylharnstoff gegen Ammoniak.

Nach E. Mulder (1) verläuft die Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Bromacetylharnstoff nicht vollkommen glatt in der von Baeyer (2) angegebenen Weise, welcher auf diesem Wege zur Synthese des Hydantoïns gelangte. Beim Erhitzen der Ingredientien auf dem Wasserbade blieb bei der Abkühlung eine farblose Masse zurück, welche mit Alkohol gewaschen und aus Wasser umkrystallisirt bei zahlreichen Analysen Zahlen in Uebereinstimmung mit der Formel des Hydantoïns nicht ergab. Die gefundenen Zahlen deuteten mehr auf folgenden Verlauf der Reaction :



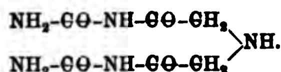
$$2(NH_2.CO.NH.CO.CH_2Br) + NH_3 = 2HBr + (NH_2.CO.NH.CO.CH_2)_2NH.$$

Zur näheren Prüfung wurde das oben erwähnte Product nach dem Waschen mit Alkohol in verdünnter Salzsäure gelöst, mit Ammoniak niedergeschlagen, von Neuem in Salzsäure gelöst und Platinchlorid hinzugefügt. Es krystallisirt alsbald ein Salz in schönen Nadeln oder Prismen, entsprechend der Formel :



$$2[(NH_2.CO.NH.CO.CH_2)_2.NH.HCl]PtCl_4.$$

Mit Salmiak kann der basische Körper aus dem Platinsalze frei gemacht werden. Er ist farblos, krystallinisch, unlöslich in Alkohol, schwer löslich in kaltem, leichter löslich in heifsem Wasser. Mulder wählt für denselben den Namen *Diglycolamidsäurediuramid*,



$$\begin{matrix} NH_2\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CO\text{-}CH_2 \\ NH_2\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CO\text{-}CH_2 \end{matrix}\Big\rangle NH.$$

Bei Behandlung des rohen Productes mit verdünnter Salzsäure bleibt ein Gemenge zurück, welches sehr schwierig

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 1011. — (2) Jahresber. f. 1864, 632.

in kochendem Wasser löslich ist. Doch kann man daraus einen mit Salzsäure sich nicht verbindenden Körper abscheiden, der *Triglycolamidsäuretriuramid* zu sein scheint. Aus der Mutterlauge des oben erwähnten Platinsalzes ist vielleicht der mit Glycocyamin isomere *Amidoacetylharnstoff* NH_2-CO-NH-CO-CH_2-NH_2 abzuscheiden.

Isuretin. Durch Einwirkung von Cyanwasserstoffsäure auf Hydroxylamin haben W. Lossen und P. Schifferdecker (1) eine dem Harnstoff isomere Base (2) erhalten, welche Sie Isuretin nennen. Eine mit der erforderlichen Menge starker Blausäure versetzte alkoholische Lösung von Hydroxylamin liefert nach 48stündigem Stehen und Abdampfen bei 40 bis 50° grofse Krystalle von Isuretin, welche durch Umkrystallisiren aus erwärmtem Weingeist zu reinigen sind. Das Isuretin CH_4N_2O krystallisirt bei freiwilligem Verdunsten in gut ausgebildeten Krystallen, die keine Aehnlichkeit mit Harnstoff haben. Es ist sehr leicht löslich in Wasser, schwierig in kaltem, leichter in warmem absolutem Alkohol, wenig in Aether, nicht in Benzol. Es reagirt stark alkalisch, schmilzt bei 104 bis 105° und zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen lebhaft. Es sublimirt hierbei viel kohlens. Ammon und es bleibt ein gelblicher, amorpher, in kaltem Wasser kaum löslicher Rückstand, welcher an siedendes Wasser geringe Mengen einer Substanz abgiebt, die sich beim Erkalten als amorpher, äufserst voluminöser Niederschlag wieder abscheidet. Beim Trocknen schwindet derselbe zu einer gelblichen amorphen Masse zusammen, deren Zusammensetzung $C_6H_9N_9O_3$ und sonstige Eigenschaften sie als *Ammelid* charakterisiren. Der von Wasser ungelöste Rückstand hat wesentlich auch die Zusammensetzung des Ammelids. Er lieferte bei längerem Kochen mit Salpetersäure Cyanursäure. Beim Eindampfen der wässerigen Lösung des Isuretins entwickeln sich Stickstoff, Ammoniak und

(1) Zeitschr. Chem. 1871, 595. — (2) Jahresber. f. 1868, 676.

Kohlensäure, und in der Lösung wurde mit Sicherheit Harnstoff und Biuret nachgewiesen. Die Lösung des Isuretins gab mit Kupfersulfat einen schmutziggrünen, mit Bleinitrat einen weifsen, mit Quecksilberchlorid einen anfangs weifsen, später dichter und dunkelgelb werdenden Niederschlag. Silberlösung wird beim Erwärmen dadurch reducirt. Mit Eisenchlorid entsteht eine dunkelrothbraune Färbung, die auf Zusatz von Salzsäure wieder verschwindet. Das *salzs. Isuretin* $CH_4N_2O . HCl$ krystallisirt in zerfliefslichen rhombischen Tafeln, die bei 60° zu einer beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit schmelzen. Aus seiner Lösung in absolutem Alkohol wird es auf Zusatz von Aether als Krystallpulver gefällt. Das *schwefels. Isuretin* $(CH_4N_2O)_2 . SO_4H_2$ bildet leicht lösliche Nadeln. Das *saure oxals. Isuretin* $CH_4N_2O . C_2H_2O_4$ krystallisirt in flachen stumpf zugespitzten Prismen, welche sich weniger leicht in kaltem Wasser, sehr wenig in Alkohol lösen. Das *pikrins. Isuretin* bildet gelbe, leicht in Wasser und Alkohol lösliche Prismen. Alle Salze zersetzen sich leicht beim Erwärmen für sich oder in Lösung. Isuretin.

S. M. Losanitsch (1) hat Chlor- und Jodphenylsenföl dargestellt durch mehrtägiges Kochen von Chloranilin (aus Chloracetanilid) und Jodanilin (aus Anilin und Jod) mit Schwefelkohlenstoff und Behandlung der alkoholischen Lösung der erhaltenen substituirten Diphenylsulfocarbamide mit Jod. Das *gechlorte Diphenylsulfocarbamid* $CS(NH . C_6H_4Cl)_2$ krystallisirt aus Alkohol in langen weifsen, bei 166° schmelzenden Nadeln von bitterem Geschmack. In Wasser ist es unlöslich, in Aether und Alkohol ziemlich leicht löslich. Versetzt man die heifse alkoholische Lösung desselben mit alkoholischer Jodlösung, so scheidet sich sofort Schwefel aus. Durch Destillation im Wasserdampfstrom erhält man das gebildete Chlor- und Jodphenylsenföl.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 156.

Chlor- und Jodphenylsenföl.

Chlorphenylsenföl $SC{=}N{-}C_6H_4Cl$. Dasselbe krystallisirt in farblosen, bei 40° schmelzenden Nadeln, welche etwas abgeschwächt den Geruch des Phenylsenföls besitzen. Mit Ammoniak liefert es das *Chlorphenylsulfocarbamid* $CS(NH.C_6H_4Cl)(NH_2)$, mit Anilin die Verbindung $CS(NH.C_6H_4Cl)(NH.C_6H_5)$. Beim Erhitzen mit Wasser auf 130° zerfällt das Chlorphenylsenföl in Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und Chloranilin. Mit absolutem Alkohol liefert es ein *halbgeschwefeltes Chlorphenylurethan* $(C_6H_4Cl)HN{-}CS{-}OC_2H_5$. Der Rückstand, von dem das Chlorphenylsenföl abdestillirt worden war, enthielt in geringer Menge einen Körper, der sich in Alkalien löste und daraus durch Säuren wieder abgeschieden wurde. Derselbe war wohl *dreifach-gechlortes Triphenylguanidin* $(C_6H_4Cl)N{=}C\langle{NH(C_6H_4Cl) \atop NH(C_6H_4Cl)}$. Das *jodirte Diphenylsulfocarbamid* $CS(NH.C_6H_4J)_2$ ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether sehr schwer löslich. Schmelzp. 173°. Es liefert bei Behandlung seiner alkoholischen Lösung mit Jod das *Jodphenylsenföl* $SC{=}N{-}C_6H_4J$. Wird der nach dem Abfiltriren des Schwefels und Abdunsten des Alkohols bleibende Rückstand mit Wasser destillirt, so geht nur wenig Jodphenylsenföl über. Der Rückstand wurde deshalb mit Alkohol ausgezogen und aus dieser Lösung das Jodphenylsenföl mit Wasser gefällt. Es schmilzt bei 65°, riecht ähnlich wie das Chlorphenylsenföl, und verhält sich gegen Ammoniak und Anilin wie dieses. Bei der Einwirkung des Jods auf jodirtes Diphenylsulfocarbamid entsteht neben dem Jodphenylsenföl noch *dreifach-jodirtes Triphenylguanidin* $(C_6H_4J)N{=}C\langle{NH(C_6H_4J) \atop NH(C_6H_4J)}$, welches man als flockigen weifsen Niederschlag erhält, indem man den nach dem Ausziehen des Jodphenylsenföls mit Alkohol hinterbleibenden Rückstand in Alkali löst und die filtrirte Lösung mit einer Säure versetzt.

Diglycolamidsalpeters. Silber $C_4H_6Ag_2N_2O_7 + H_2O$ erhielt W. Heintz (1) beim Vermischen der concentrirten heißen Lösungen von 1 Mol. Diglycolamidsäure und 2 Mol. salpeters. Silber und Erkaltenlassen der Mischung in großen farblosen Tafeln, welche einem schiefrhombischen System anzugehören scheinen. Durch Alkohol wird aus der Mutterlauge eine weitere Menge dieser Verbindung in kleineren Krystallen gefällt. Beim Erwärmen auf 100 bis 110° entweicht das Krystallwasser ziemlich langsam und bei höherer Temperatur tritt Zersetzung ein ohne eigentliche Verpuffung. In Alkohol ist es nicht löslich. Durch Wasser wird es in Salpetersäure und diglycolamids. Silber zersetzt. Heintz schliefst hieraus, dafs es als eine Verbindung von Salpetersäure mit neutralem diglycolamids. Silber zu betrachten sei, wonach es richtiger als *salpeters. diglycolamids. Silber* bezeichnet werde. Wird es in Wasser vertheilt mit Schwefelwasserstoff zersetzt, so erhält man beim Verdunsten des Filtrates die *salpeters. Diglycolamidsäure* (2). Es gelang nicht, durch Sättigen derselben mit Bleioxyd, Kupferoxydhydrat und Baryt oder auf andere Weise die entsprechenden salpeters. diglycolamids. Salze zu erhalten; es bildeten sich dabei diglycolamids. Salze, von denen das *diglycolamids. Blei* $C_4H_5PbNO_4$ in seideglänzenden Nadeln krystallisirt.

Diglycolamid-salpeters. Silber.

W. Heintz (3) hat das Verhalten der α-Chlor- und β-Jodpropionsäure gegen Ammoniak untersucht. Beim Kochen von Aethylidenchlorpropionsäure aus Milchsäure mit wässerigem Ammoniak wurde hauptsächlich Milchsäure regenerirt, Salmiak und nur wenig *Alanin* gebildet; Di- und Trilactamidsäure konnten in dem Reactionsproduct nicht nachgewiesen werden. Da Aethylidendichlorpropionsäure beim Kochen mit einer Lösung von Ammoniak in absolutem Alkohol nur sehr langsam reagirte, so wurde

Bei Einwirkung von Ammoniak auf α-Chlor- und β-Jodpropionsäure entstehende Amidosäuren.

(1) Ann. Chem. Pharm. (1870) **156**, 51. — (2) Jahresber. f. 1864, 349. — (3) Ann. Chem. Pharm. (1870) **156**, 25.

Bei Einwirkung von Ammoniak auf α-Chlor- und β-Jodpropionsäure entstehende Amidosäuren.

durch Zusatz von etwas wässerigem Ammoniak die Umsetzung beschleunigt. Als Producte der Reaction entstanden äthylmilchs. und milchs. Ammonium, etwas Alanin und Salmiak. Auch hierbei konnte die Bildung von Di- und Trilactamidsäure nicht nachgewiesen werden. — Bei Einwirkung von wässerigem oder alkoholischem Ammoniak auf β-Jodpropionsäure entstehen (Aethylen-)Dilactamidsäure und Aethylenalanin. Für die Zersetzung der β-Jodpropionsäure mittelst wässerigem Ammoniak eignet sich am besten das Verfahren, welches Heintz (1) früher für die gleiche Zersetzung der Monochloressigsäure beschrieb. Verdampft man nach der Reaction mehrfach mit überschüssigem Bleioxyd und zieht mit Wasser aus, so hinterbleibt ein von organischen Verbindungen freier Rückstand von Jodblei und Bleioxyd. Versetzt man den heifsen wässerigen Auszug mit heifsem Alkohol, so scheiden sich beim Erkalten farblose Nadeln eines Bleisalzes aus, welches ein basisches Salz der *Dilactamidsäure* ist. Leitet man in die Lösung dieser Krystalle Kohlensäure ein, so entsteht ein Niederschlag von kohlens. Blei. Wird die davon abfiltrirte Flüssigkeit zur Trockne verdampft und der Rückstand mit kochendem verdünntem Alkohol ausgezogen, so krystallisirt beim Erkalten *saures dilactamids. Blei* $C_{12}H_{20}PbN_2O_8$ in sehr kleinen dünnen Täfelchen aus. Die daraus mit Schwefelwasserstoff abgeschiedene Dilactamidsäure ist ein dicker Syrup, der erst nach sehr langer Zeit ein dem Wawellit ähnliches Ansehen annimmt. Die aus dem reinen neutralen Silbersalz (s. u.) mit Schwefelwasserstoff abgeschiedene Säure trocknete zu einem nur allmälig krystallinisch werdenden Syrup ein, und gelang es nur einmal, aus der nicht sehr dickflüssigen concentrirten Lösung der Säure durch Zusatz von krystallinischer Säure theils glänzende Krystallblätter, theils flache Nadeln zu erhalten. Sättigt man die

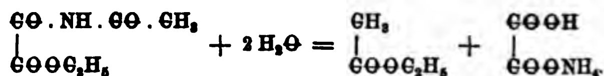
(1) Jahresber. f. 1868, 695.

Lösung der Dilactamidsäure mit Ammoniak und versetzt die erwärmte Flüssigkeit mit salpeters. Silber, so entsteht ein in Wasser sehr schwer löslicher Niederschlag von *dilactamids. Silber* $C_6H_9Ag_2NO_4$, den man abfiltrirt, sobald Silberlösung keinen Niederschlag mehr hervorbringt. Das Filtrat setzt beim Erkalten und namentlich auf Zusatz einer weiteren Menge von salpeters. Silber farblose Krystalle von *dilactamidsalpeters. Silber* $2(C_6H_9Ag_2NO_4, HNO_3) + 3H_2O$ ab, die ihr Krystallwasser bei 100° verlieren und bei vorsichtigem Versetzen ihrer Lösung mit Ammoniak dilactamids. Silber liefern. Bei Zersetzung der Lösung des dilactamidsalpeters. Silbers mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen im Vacuum hinterbleibt die *salpeters. Dilactamidsäure* als Syrup. — Versetzt man die durch Bleioxyd vom Ammoniak und Jod, durch Schwefelwasserstoff vom Blei befreite nicht zu verdünnte Flüssigkeit von der Einwirkung des Ammoniaks auf β-Jodpropionsäure mit Silberoxyd, bis die Farbe des Anfangs weifsen Niederschlags in die des Silberoxyds übergeht, filtrirt das ausgeschiedene dilactamids. Silber ab, zersetzt es mit Schwefelwasserstoff und verdunstet die filtrirte Lösung, so erhält man reine Dilactamidsäure als Syrup. Die vom dilactamids. Silber abfiltrirte Flüssigkeit liefert nach Behandlung mit Schwefelwasserstoff beim Eindampfen einen Syrup, welcher *Aethylenlactamidsäure (Aethylenalanin)* $C_3H_7NO_2$ enthält. Schüttelt man denselben anhaltend mit Aether, welcher dabei eine nicht unbedeutende Menge Stickstoff enthaltender organischer Materien aufnimmt, und kocht dann das Ungelöste anhaltend mit absolutem Alkohol aus, so wird es allmälig bröcklich und selbst pulverig. Löst man die pulverige Substanz in wenig Wasser und versetzt mit Alkohol, so fällt das Aethylenalanin als allmälig krystallinisch erstarrender Syrup aus. Wurde in zu viel Wasser gelöst, so entsteht durch Alkohol keine Fällung, wohl aber auf Zusatz von Aether. Diese Fällung wird beim Uebergiefsen mit absolutem Alkohol nach einiger Zeit krystallinisch. Das

Bei Einwirkung von Ammoniak auf α-Chlor- und β-Jodpropionsäure entstehende Amidosäuren.

Aethylenalanin löst sich in Wasser sehr leicht und ist auch in verdünntem Alkohol löslich. Absoluter Alkohol löst es auch in der Wärme nur wenig. Beim freiwilligen Verdunsten der wässerigen Lösung krystallisirt es in farblosen durchsichtigen, wie es scheint monoklinen Prismen. Bei 170° beginnt es unter Bräunung zu schmelzen und sublimirt in höherer Temperatur langsam in federförmigen Gebilden. Es schmeckt süfslich. Die durch Kochen der wässerigen Lösung mit Kupferoxydhydrat dargestellte *Kupferverbindung* $C_6H_{12}CuN_2O_4 + 5H_2O$ bildet grofse dunkelblaue rhombische Prismen mit grader Endfläche und starker Abstumpfung der scharfen Seitenkante. Es ist in Wasser viel leichter löslich als das Aethylidenalanin, verwittert leichter als dieses und verliert sein Krystallwasser sehr rasch bei 100°.

Acetyloxaminsäure-Aethyläther. J. Ossikovszky und G. Barbaglia (1) haben Acetyloxaminsäure-Aethyläther erhalten, indem Sie 2 Mol. geschmolzenes Acetamid zu 1 Mol. Chloroxalsäure-Aethyläther (2) hinzufügten. Es beginnt die Reaction sofort unter schwacher Erwärmung. Wenn man die Mischung erhitzt so entwickelt sich Salzsäure und nach dem Erkalten erstarrt die Reactionsmasse in Gestalt krystallinischer Nadeln. Aether nimmt aus der Masse den neuen Körper auf, unter Zurücklassung von Acetamid und salzs. Acetamid. Die ätherische Lösung hinterläfst beim Verdunsten eine zähe, sauer reagirende Flüssigkeit, welche durch Chlorcalcium nicht gefällt wird, beim Kochen mit concentrirter Natronlauge Ammoniak entweichen läfst und durch kochendes Wasser in Essigäther und oxals. Ammon gespalten wird in folgender Weise :



$$\begin{matrix} CO.NH.CO.CH_3 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix} + 2H_2O = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix} + \begin{matrix} COOH \\ | \\ COONH_4 \end{matrix}$$

(1) Bull. soc. chim. [2] 18, 160; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 667. — (2) Jahresber. f. 1871, 546.

Bei der trockenen Destillation zersetzt sich das anfängliche Reactionsproduct unter Zurücklassung von Kohle und Entwickelung von Essigäther und Acetamid. Bei längerem Aufbewahren bildeten sich in der Flüssigkeit Krystalle, deren Analyse die obige Formel bestätigte.

Die Amide (1) und Anilide (2) der Bernsteinsäure hat N. Menschutkin (3) eingehender untersucht. *Succinimid* erhält man in befriedigender Menge bei möglichst rascher Destillation des bernsteins.Ammons. Es siedet bei 287 bis 288°, wobei es einen kleinen Rückstand von Kohle hinterläfst. Aus den alkoholischen Mutterlaugen vom Umkrystallisiren des Rohproductes wurde in geringer Menge ein stickstoffhaltiger Körper gewonnen, der in Alkohol leichter, in Wasser schwerer löslich war als Succinamid und aus siedendem Wasser in Nadeln krystallisirte. Beim Erhitzen über 255° zersetzte er sich unter Verkohlung. Der Wasserstoff des Succinimids kann nur durch Ag und Hg vertreten werden. *Argentsuccinimid* $C_4H_4O_2 . NAg$ entsteht, wenn man Silbernitrat auf Succinimid in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Ammoniak einwirken läfst. Es krystallisirt in Nadeln und verpufft beim Erhitzen. In dem schon früher beschriebenen *wasserhaltigen Argentsuccinimid* $2 C_4H_4O_2 . NAg + H_2O$ scheint das Wasser nicht die Rolle des Krystallwassers zu spielen. *Mercursuccinimid* $(C_4H_4O_2N)_2Hg$ bildet sich beim Auflösen von Quecksilberoxyd in wässeriger heifser Succinimidlösung, löst sich ziemlich leicht in Alkohol, ist in kaltem Wasser äufserst löslich und krystallisirt daraus in langen seideglänzenden Nadeln. Beim Hinzufügen von Sublimatlösung zu einer wässerigen Mercursuccinimidlösung entsteht ein aus mikroskopischen, glänzenden, rhombischen Tafeln bestehender Niederschlag, welcher in Wasser schwerer als die vorige Verbindung löslich ist und die Formel $(C_4H_4O_2N)_2Hg$

Amide und Anilide der Bernsteinsäure.

(1) F. d'Arcet, Ann. chim. phys. (1835) **58**, 294; Fehling, Ann. Chem. Pharm. **49**, 198; Laurent u. Gerhardt, Jahresbr. 1849, 349; Teuchert, Jahresber. f. 1865, 390. — (2) Laurent u. Gerhardt, Jahresber. f. 1847 u. 1848, 602. — (3) Zeitschr. Chem. 1871, 610; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 27 (Corresp.); Ann. Chem. Pharm. **162**, 165 u. 187.

Amide und Anilide der Bernsteinsäure.

+ $HgCl_2$ besitzt. — *Mercursuccinamid* $C_4H_4O_2(NH_2)_2 . HgO + {}^1/_2 H_2O$ bildet sich beim Lösen von frisch bereitetem Quecksilberoxyd in einer siedenden wässerigen Lösung von Succinamid. Beim Erkalten scheidet sich die Verbindung als weifses Pulver ab. — Kocht man Succinimid mit Kalkmilch, filtrirt, leitet Kohlensäure ein und verdunstet auf dem Wasserbade, so erhält man auf Zusatz von Weingeist einen pulverigen krystallinischen Niederschlag oder sternförmig gruppirte kurze Prismen, bei verdünnten Lösungen sogar lange Nadeln des *succinamins. Calciums* $(C_4H_6NO_3)_2Ca$. Das Salz ist wasserfrei und äufserst leicht in Wasser löslich. Bei gleicher Behandlung geht auch das Succinamid in die Aminsäure über, doch wird durch längeres Kochen ein Theil der Aminsäure in Bernsteinsäure übergeführt. Das Succinimid wird schon bei gewöhnlicher Temperatur, rascher bei mehrstündigem Erhitzen auf 100° im zugeschmolzenen Rohr, durch eine alkoholische Lösung von Ammoniak in Succinamid verwandelt. In der alkoholischen Mutterlauge von Succinamid befindet sich *succinamins. Ammon,* falls der Alkohol wasserhaltig war. — Um *Succinanil* in befriedigender Ausbeute zu erhalten, übergiefst man in einer Retorte Bernsteinsäure (1 Mol.) mit Anilin (Mol. 1) und erhitzt allmälig. Sobald das Kochen aufhört, destillirt man das Succinanil bei verstärktem Feuer rasch über. Es wird durch Umkrystallisiren aus Wasser oder Alkohol gereinigt. Durch Lösen in concentrirter Schwefelsäure, Fällen mit Wasser und nachheriges Umkrystallisiren aus Weingeist kann man dasselbe völlig farblos in Nadeln oder dünnen langen, das Licht stark brechenden Prismen erhalten. Schmelzp. 156°. Es löst sich fast nicht in kaltem, schwer in siedendem Wasser, leichter in siedendem Alkohol. Ueber 360° siedet es ohne Zersetzung. In siedendem Barytwasser löst es sich schnell. Nach Fällung des überschüssigen Baryts durch Kohlensäure erhält man aus dem eingeengten Filtrat *succinanils. Baryum* $(C_{10}H_{10}NO_3)_2Ba + 3 H_2O$ in atlasglänzenden, büschelförmig vereinigten Krystallnadeln, welche

sich leicht in Wasser lösen und bei 110° ihr Krystallwasser verlieren. *Succinanils. Calcium* $(C_{10}H_{10}NO_3)_2Ca + 4H_2O$ wird in gleicher Weise aus Succinanil und Kalkmilch bereitet. Es bildet seideglänzende Nadeln, ist leicht löslich in Wasser und verliert alles Krystallwasser bei 110°. Das *Bleisalz,* durch Kochen von Succinanil mit Bleioxyd erhalten, scheidet sich beim Erkalten der filtrirten Lösung in schwer löslichen, kugelförmig vereinigten zarten Nadeln ab. Das *Silbersalz* $C_{10}H_{10}NO_3Ag$ erhält man durch Fällung eines succinalsauren Salzes mit Silbernitrat. Der rasch krystallinisch werdende Niederschlag löst sich schwer in siedendem Wasser und krystallisirt daraus in wasserfreien, prismatischen Krystallen. Die freie *Succinanilsäure* $C_4H_4O_2(C_6H_5HN)OH$ erhält man durch Fällen des Calciumsalzes mit Salzsäure und Umkrystallisiren des Niederschlages aus siedendem Wasser in kleinen, concentrisch gruppirten Nadeln, die in kaltem Wasser fast unlöslich sind, sich aber leicht in Weingeist und kochendem Wasser lösen. Schmelzp. 148·5°. Beim Erhitzen zerfällt die Säure in Wasser und Succinanil. Aetzkali entwickelt daraus in wässeriger Lösung kein Anilin. Bei einem Versuche, den Aether der Säure in gewöhnlicher Weise darzustellen, wurde nur Bernsteinsäureäther und salzs. Anilin erhalten. — Das Succinanil wird durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak in *Monophenylsuccinamid* $C_{10}H_{12}N_2O_2$ übergeführt. Daneben entsteht etwas succinanils. Ammonium. Das Monophenylsuccinamid, krystallisirt aus Wasser in breiten Nadeln, löst sich ziemlich leicht in heifsem Wasser, schwer in Alkohol. Schmelzp. 181°. Es giebt mit Quecksilberoxyd eine äufserst schwer lösliche Verbindung. Durch Aetzkalk geht es in Succinanilsäure über. — *Succinanilid* $C_4H_4O_2(C_6H_5HN)_2$ wurde als Nebenproduct bei der Darstellung des Succinanils erhalten. Das in Wasser Unlösliche wurde aus Alkohol krystallisirt und alsdann mit kochendem alkoholischem Kali und durch Umkrystallisiren gereinigt. Das Succinanilid krystallisirt aus siedendem Alkohol in breiten flachen

glänzenden Nadeln, welche bei 226·5 bis 227° schmelzen. Es ist sehr beständig. Salpeter- und Schwefelsäure lösen den Körper, Wasser fällt ihn daraus unverändert. Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 100° wird es in Anilin und Bernsteinsäure gespalten. Beim Destilliren zerfällt es in Anilin und Succinanil. Diesen Beobachtungen zufolge stellt Menschutkin folgende Definition für Imide auf : „Imide sind solche Amidderivate, welche durch Fixirung von H_2O in Aminsäuren und durch Fixirung von NH_3 in Amide übergehen."

Asparagin. Nach A. Cossa (1) findet sich Asparagin im Safte sowohl der im Dunkeln, als auch der im Lichte gewachsenen Wicken. Dafs in letzteren weniger oder gar kein Asparagin gefunden worden sei, erkläre sich aus dem Umstand, dafs dieselben einen stickstoffhaltigen Bestandtheil in gröfserer Menge enthalten, welcher als Ferment auf Asparagin wirkt und dieses zersetzt. Man mufs nicht zu grofse Mengen Saft möglichst schnell verarbeiten.

Synthesen in der Harnsäuregruppe. In Verfolgung Seiner (2) Untersuchungen über die Harnsäuregruppe hat M. Nencki (3) das Einwirkungsproduct von concentrirter Schwefelsäure auf Sulfopseudoharnsäure näher untersucht. Die Temperatur des Oelbades darf 160° nicht übersteigen. Die durch Wasser gefällte Substanz wurde in Ammoniak gelöst, mit Salzsäure zersetzt und der ausgewaschene und getrocknete Niederschlag mit verdünnter Alkalilauge gekocht. Die Alkaliverbindung scheidet sich aus dem Filtrat in weifsen Nadeln aus, die Krystallwasser enthalten. Nach wiederholtem Umkrystallisiren wurde die freie Säure durch Salzsäure gefällt und entsprach bei 140° getrocknet der Formel $C_5H_4N_4SO_2$. Da sich der Körper als eine geschwefelte Harnsäure nicht erweist, so nennt Nencki denselben *Urosulfinsäure*. Diese Substanz

(1) Gazz. chim. ital. 1872, 683; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 292 (Corresp.). — (2) Jahresber. f. 1871, 742. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 45.

steht in ihrem chemischen Verhalten zwischen Harnsäure und Xanthin. Sie ist eine schwache einbasische Säure, welche aus alkalischer Lösung durch Kohlensäure in charakteristischer Kugelform ausgefällt wird. Metalloxyde entziehen derselben bei Siedehitze und noch höheren Temperaturen keinen Schwefel. Bei länger anhaltendem Kochen der alkalischen Lösung tritt Zersetzung der Säure ein. Bei Behandlung mit Natriumamalgam liefert die Urosulfinsäure eine schwefelhaltige, in heißsem Wasser leicht lösliche Verbindung, welche in seideglänzenden Nadeln krystallisirt. Durch 5stündiges Erhitzen mit Wasser auf 200° wird die Urosulfinsäure nicht verändert. — Leitet man Cyangas in eine warm gehaltene Lösung von Barbitursäure (1), so nimmt die Flüssigkeit eine rothe Farbe an und es scheidet sich eine von Nencki *Cyanmalonylharnstoff* genannte Verbindung $C_8H_4N_4O_3$ als fein krystallinischer Niederschlag aus. Die durch Auskochen mit Wasser von dem anhängenden rothen Farbstoff befreite Substanz enthält noch 1 Mol. Krystallwasser, welches sie bei 140° verliert. Der Cyanmalonylharnstoff entsteht durch einfache Addition des Cyans zu Barbitursäure :

Synthesen in der Harnsäuregruppe.



$$C_4H_4N_2O_3 + C_2N_2 = C_6H_4N_4O_3.$$

Der Körper wird beim Kochen mit Wasser nicht zersetzt. Er bräunt sich bei 240° und liefert unter Verkohlung ein geringes Sublimat. Mit concentrirter Schwefelsäure liefert er bei 100° unter starker Kohlensäureentwickelung mehrere neue Producte. Beim Auflösen in Kalilauge geht er unter Aufnahme von Wasser in das in Nadeln krystallisirende Kaliumsalz einer neuen Säure, der *Cyanuromalsäure*, über, welches bei 110° getrocknet die Zusammensetzung $C_6H_5KN_4O_4$ besitzt. Säuren zersetzen das Salz theilweise unter Entwickelung von Blausäure, doch kann die freie Säure in mikroskopischen, concentrisch gruppirten Nadeln erhalten werden, die äuſserst

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 886.

Synthesen aus der Harnsäuregruppe.

unbeständig sind und sich an der Luft unter Freiwerden von Blausäure zersetzen. Durch wiederholtes Auflösen in Kalilauge und Fällen mit Salzsäure oder auch durch Kochen mit letzterer wurde eine einbasische, in Nadeln krystallisirende Säure erhalten, deren Entstehung die folgende Gleichung veranschaulicht :



$$C_6H_6N_4O_4 = C_5H_5N_3O_4 + CNH.$$

Diese letztere Säure ist identisch mit der *Malobiursäure* Baeyer's (1), wie durch ihr Verhalten gegen Brom und Salpetersäure nachgewiesen wurde. Sie krystallisirte in schönen atlasglänzenden Nadeln, während Baeyer dieselbe als körnigen Niederschlag beschreibt. Ihr *Kaliumsalz* $C_5H_4KN_3O_4 + H_2O$ ist in kaltem Wasser schwer, leichter in heifsem (in 6 Th.) löslich und scheidet sich beim Erkalten der heifsen Lösung in langen Nadeln ab.

Parabansäure.

Zu einer Synthese der Parabansäure ist Ponomareff (2) gelangt, indem Er Phosphortrichlorür auf eine Mischung von Harnstoff und Oxalsäure (3) einwirken liefs. Die Reaction beginnt schon bei gewöhnlicher Temperatur und ist begleitet von Erwärmung und Salzsäureentwickelung. Nach dem Erkalten erhält man eine feste krystallinische Masse, welche sich leicht in Wasser löst und in dünnen farblosen Prismen krystallisirt. Der Körper ist unlöslich in Alkohol. Seine wässerige Lösung giebt mit Silbernitrat einen in Wasser unlöslichen Niederschlag, welcher leicht von einem Ueberschufs von Salpetersäure aufgenommen wird. Die Analyse dieses Salzes ergab einen Silbergehalt von 65·68 Proc., übereinstimmend mit der Formel $C_3N_2O_3Ag_2$, welche 65·85 Proc. erfordert. Dagegen führte die Analyse der freien Säure zur Formel eines *Parabansäurehydrates* $C_3H_2N_2O_3 . 2\,H_2O$ oder $C_3H_2N_2O_3 . H_2O$. Gefunden 18·77 und 19·57 Proc. N, 23·80 Proc. C und

(1) Jahresber. f. 1865, 362. — (2) Bull. soc. chim. [2] 18, 97. — (3) Nicht Parabansäure, wie fälschlich im Orginale steht.

4·30 Proc. H. Bei 100° zeigte sich eine sehr unbedeutende Gewichtsverminderung im Betrage von 5·20 Proc. während siebentägiger Erhitzung, oberhalb 100° erfolgt theilweise Zersetzung. Versuche, durch Titriren mit einer Silbernitratlösung die Formel der Säure näher festzustellen, lieferten trotz der Schwierigkeit der Beobachtung der Endreaction Resultate, welche die Formel $G_3H_2N_2\Theta_3 . H_2\Theta$ bestätigen. Paraban-säure.

Basarow (1) theilt vorläufig mit, daſs Er durch Erhitzen von Oxamid mit Phosgen auf 170 bis 180° und Extrahiren der Reactionsmasse mit kaltem Wasser einen Körper erhalten habe, der alle Eigenschaften der Parabansäure zeige.

B. Tollens (2) theilte einen Versuch zur Synthese der Parabansäure mit. Wenn sich analog dem Thiosinnamin (3) der Harnstoff mit Cyan vereinigt und sich dann in diesem Product die beiden Cyangruppen in zwei Carbonylgruppen überführen lassen, so würde Parabansäure entstehen. Cyan wirkt jedoch auf Harnstoff in wässeriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein.

E. Kopp (4) theilt die Resultate vergleichender Untersuchungen der Isopurpursäure und Purpursäure mit. Die beste Ausbeute an isopurpursaurem Kalium erhält man, wenn man das fein zerriebene Ammonsalz der Pikrinsäure bei gewöhnlicher Temperatur mit der doppelten Menge Cyankalium und wenig Wasser innig mischt, nach einer halben Stunde mit mehr Wasser versetzt und auf 40 bis 45° erwärmt. Nach dem Erkalten wird das isopurpursaure Salz abgepreſst und nach dem Verfahren von Hlasiwetz (5) gereinigt. Zum Färben von Seide und Wolle mit isopurpursauren Salzen werden die Murexidmethoden, d. h. Quecksilber- und Bleisalze als Beize, angewendet. Die Murexid-Quecksilberfarben sind prachtvoll purpurroth mit carmoisinrothem Stich; die Isopurpur-Quecksilberfarben haben Purpursäure und Isopurpursäure.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 477 (Corresp.). — (2) Zeitschr. Chem. 1871, 533; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 68. — (3) Maly, Jahresber. f. 1869, 635. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 644 (Corresp.); Chem. News 26, 130. — (5) Jahresber. f. 1859, 454.

Purpursäure und Isopurpursäure.

orangebräunlichen Ton, widerstehen aber dem Sonnenlicht und der schwefligen Säure. Murexid-Zink färbt Seide schön gelb, isopurpurs. Zink giebt dunkelrothbräunliche Nüancen. Die purpurs. Salze sind nicht explosiv. Ihre concentrirten Lösungen werden durch Salzsäure ganz entfärbt; nach einiger Zeit sondern sich aus der sauren Lösung Krystallblättchen von Dialuramid ab. Salpetersäure entfärbt unter Bildung von Alloxan, Natronlauge verändert die Purpurfarbe erst in Blauviolett, beim Erwärmen tritt Entfärbung ein. Die isopurpurs. Alkalien verpuffen beim Erhitzen, die rothe Nüance verschwindet auf Zusatz von Salzsäure, die Lösungen bleiben aber undurchsichtig gelbbraun gefärbt. Salpetersäure verändert die Farbe in Orangegelb, Natronlauge bringt zuerst eine braunviolette Färbung hervor, die beim Erwärmen unter Ammoniakentwickelung in Gelbbraun übergeht. Isopurpurs. Ammon wird von Schwefelwasserstoff unter Abscheidung von Schwefel reducirt; die gelbrothe Lösung wird an der Luft mifsfarbig. Es ist unzweifelhaft, dafs die Constitution der isopurpurs. Salze von der der purpurs. Salze vollständig verschieden ist.

Aromatische Amide und Amidosäuren.

Aciamide gegen Phosphorpentachlorid.

Anna Wolkow (1) hat, um den Säurecharakter mehrerer von Ihr (2) dargestellten Amide, welche Sie Aciamide nennt, genauer festzustellen, Phosphorpentachlorid auf dieselben einwirken lassen. 1) *Benzoylsulfobenzolaciamidchlorür* (3) $N(C_6H_5SO_2)(C_7H_5)Cl$. Wird reines Benzoylsulfo-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 139. — (2) Jahresber. f. 1871, 747. — (3) Die hier und in den folgenden Verbindungen gewählte Nomenclatur befindet sich im Widerspruch mit der herkömmlichen Bezeichnungsweise. Unter Benzoyl wird das einwerthige Radical C_7H_5O, nicht aber das dreiwerthige Radical C_7H_5 verstanden, dessen Verbindungen in Analogie mit Benzonitril C_7H_5N mit „Benzo" bezeichnet werden müfsten.

benzolaciamid vom Schmelzpunkt 143° mit der äquivalenten Menge Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbade erwärmt, so entsteht unter heftiger Salzsäureentwickelung ein aus glänzenden Blättchen bestehender Krystallbrei. Die abgepreſste und aus Aether umkrystallisirte Substanz schmolz bei 73 bis 75°. Durch Kochen derselben mit Wasser oder verdünntem Alkohol wird unter Salzsäureentwickelung Benzoylsulfobenzolaciamid regenerirt; eine Lösung von kohlens. Ammon führt das Chlorür in das von Gerhardt (1) beschriebene *Amid* über. Eine Chlorbestimmung bestätigte die angegebene Formel. 2) *Benzoylsulfotoluolaciamidchlorür* $N(C_7H_7SO_2)(C_7H_5)Cl$ wird wie das vorhergehende Chlorür durch Erwärmen von äquivalenten Mengen Phosphorpentachlorid und Benzoyl-α-Sulfotoluolaciamid (Schmelzp. 147°) auf dem Wasserbade erhalten. Das gereinigte Product krystallisirt aus Aether in sechsseitigen, von vierseitigen Pyramiden begrenzten Prismen. Es schmilzt bei 100° und wird durch Kochen mit Wasser oder verdünntem Weingeist in Benzoyl-α-Sulfotoluolaciamid übergeführt. Eine Chlorbestimmung ergab 12·35 Proc. Cl gegen 12·24 Proc., welche die obige Formel verlangt. Eine Lösung von kohlens. Ammon führt das Chlorür in das entsprechende *Amid* $[N(C_7H_7SO_2)(C_7H_5)]NH_2$ über, welches aus Alkohol in länglichen, bei 114° schmelzenden Blättchen krystallisirt. 3) *Benzoyl-α-Nitrosulfotoluolaciamidchlorür* $N[C_7H_6(NO_2)SO_2](C_7H_5)Cl$, wie die vorigen Chlorüre aus dem entsprechenden Aciamid erhalten, krystallisirt aus siedendem Aether in gelben Krystallen, ähnlich denen der vorhergehenden Verbindung und schmilzt bei 125°. Die Analyse ergab 10·63 und 10·93 Proc. Cl, berechnet 10·61 Proc. Kohlens. Ammon führt das Chlorür in das *Amid* $[N(C_7H_6(NO_2)SO_2)(C_7H_5)]NH_2$ über, welches aus Weingeist in gelben Blättchen krystallisirt und bei 122 bis 123° schmilzt. 4) *Benzoylsulfocymolaciamidchlorür*

Aciamide gegen Phosphorpentachlorid.

(1) Jahresber. f. 1858, 317.

Aciamide gegen Phosphorpentachlorid.

$N(C_{10}H_{13}SO_2)(C_7H_5)Cl$, auf gleiche Weise wie die früheren Verbindungen aus dem entsprechenden Aciamid vom Schmelzpunkt 153° erhalten, stellt nach dem Verdunsten des Aethers ein dickflüssiges gelbes Oel dar, welches aus der Luft Feuchtigkeit anzieht und sich dabei in krystallinisches Benzoylsulfocymolaciamid verwandelt. Kohlens. Ammon führt es in das bei 188° schmelzende *Amid* $[N(C_{10}H_{13}SO_2)(C_7H_5)]NH_2$ über, dessen Stickstoffgehalt zu 7·99 Proc. gefunden wurde (berechnet 8·86 Proc.). 5) *Benzoyl-α-Sulfonaphtalinaciamidchlorür* $N(C_{10}H_7SO_2)(C_7H_5)Cl$ krystallisirt in grofsen vierseitigen Tafeln und schmilzt bei 92 bis 94°. Chlorgehalt gefunden 10·95, berechnet 10·90 Proc. Das *Amid* $[N(C_{10}H_7SO_2)(C_7H_5)]NH_2$ krystallisirt in Prismen oder Blättchen. Die beschriebenen Chlorüre besitzen alle Eigenschaften der normalen Säurechloranhydride. Sie zersetzen sich mit Wasser nach folgendem Schema :



$$RCl + H_2O = HCl + ROH.$$

Mit kohlens. Ammon lieferten sie Amide nach der Gleichung:



$$RCl + (NH_4)_2CO_3 = RNH_2 + NH_4Cl + CO_2 + H_2O.$$

Es gelingt nicht, die beschriebenen Chloranhydride synthetisch aus Benzonitril und den Chloranhydriden der Sulfosäuren darzustellen. Die Aciamide verhalten sich wie einbasische Säuren.

Benzamid.

Nach Fr. Sintenis (1) schmilzt *Benzamid* $C_6H_5.CO.NH_2$ (2), dargestellt durch Schütteln von Benzoylchlorid mit Ammoniak, bei 125°.

Chloral-Benzamid.

Das Chloral-Benzamid C_2HCl_3O, C_7H_7NO (3) schmilzt nach O. Wallach (4) bei 150 bis 151°. Gegen Säuren ist es beständiger als die Acetamidverbindung (S. 692).

Derivate der Amidobenzoësäure (und Amidoanissäure).

Aromatische Amidosäuren, welche Alkoholradicale in der Amidogruppe enthalten, hat P. Griefs (5) dargestellt.

(1) In der S. 383 mitgetheilten Abhandlung. — (2) Jahresber. f. 1871, 605 Anm. (2). — (3) Jahresber. f. 1871, 511. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 255. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 1038.

Derivate der Amidobenzoësäure (und Amidoanissäure).

indem Er die Jodide der Alkoholradicale mit weingeistigen Lösungen der Kaliumsalze der aromatischen Amidosäuren längere Zeit am Rückflufskühler erwärmte. Bei Einwirkung von Aethyljodid auf amidobenzoës. Kalium wird stets ein Gemisch von Aethyl- und Diäthylamidobenzoësäure erhalten. Die Trennung der beiden Säuren wird ermöglicht durch den Umstand, dafs die salzs. Monoäthylamidobenzoësäure beim Erkalten der Lösung sich fast vollständig abscheidet, während die salzs. Diäthylamidobenzoësäure in Lösung verbleibt. Die *Aethylamidobenzoësäure* $C_7H_5 . N\begin{cases}C_2H_5\\H\end{cases} . \Theta_2$ krystallisirt in weifsen, mitunter etwas grau gefärbten kleinen Säulen oder Prismen, welche schwer in heifsem, kaum in kaltem Wasser löslich sind, von Alkohol und Aether aber leicht aufgenommen werden. Bei 112° schmilzt die Säure zu einem gelblichen Oele, welches in hoher Temperatur sich fast unzersetzt verflüchtigt. Die Verbindung gleicht sehr der Amidobenzoësäure, verbindet sich jedoch nicht mit Essigsäure. *Salzs. Aethylamidobenzoësäure* $C_7H_5 . N\begin{cases}C_2H_5\\H\end{cases} . \Theta_2, HCl$ krystallisirt in vier- oder sechsseitigen Blättchen oder auch aus verdünnter Salzsäure in Nadeln, welche ziemlich in kaltem, leicht in heifsem Wasser löslich sind. *Aethylamidobenzoës. Baryum* $[C_7H_4 . N\begin{cases}C_2H_5\\H\end{cases} . \Theta_2]_2Ba + 2 H_2\Theta$ bildet weifse undeutliche, in Wasser und Alkohol sehr leicht lösliche Blättchen. — Leitet man gasförmige salpetrige Säure in die salzs. Lösung der Aethylamidobenzoësäure oder versetzt sie mit salpetrigs. Kalium, so scheidet sich sofot eine neue Säure von der Zusammensetzung $C_9H_{10}N_2\Theta_3$ als gelblichweifser Niederschlag ab, deren Bildung in folgender Weise erklärt werden kann:



$$C_9H_{11}N\Theta_2 + HN\Theta_2 = C_9H_{10}N_2\Theta_3 + H_2\Theta.$$

Griefs nennt dieselbe *Nitrosoäthylamidobenzoësäure* und giebt ihr die Constitutionsformel $C_7H_5 . N\begin{cases}C_2H_5\\N\Theta\end{cases} . \Theta_2$. Die-

Derivate der Amidobenzoësäure (und Amidoanissäure).

selbe ist in kochendem Wasser schwer löslich und krystallisirt daraus in gelblichweifsen langen schmalen Blättchen. In Alkohol und Aether ist sie leicht löslich. Sie verbindet sich nicht mehr mit Säuren. Ihr *Silbersalz* $C_9H_9N_2\Theta_3Ag$ krystallisirt in weifsgelben, sechsseitigen, schwer löslichen Blättchen. — Die *Diäthylamidobenzoësäure* $C_7H_5 . N\begin{cases}C_2H_5\\C_2H_5\end{cases}.\Theta_2 + 2H_2\Theta$ krystallisirt in weifsen glänzenden Säulen oder Prismen. Schmelzp. 90°. Sie läfst sich ohne Zersetzung destilliren. *Salzsaure Diäthylamidobenzoësäure* $C_7H_5 . N(C_2H_5)_2\Theta_2$, HCl $+ H_2\Theta$ bildet farblose glasglänzende vierseitige Tafeln von beträchtlicher Gröfse, die in Wasser sehr leicht löslich sind. Das *Baryumsalz* $[C_7H_4 . N(C_2H_5)_2\Theta_2]_2Ba + 10H_2\Theta$ krystallisirt in dünnen weifsen, auch in Alkohol leicht löslichen Blättchen, die bei 130° ihr Krystallwasser verlieren. — Bei Einwirkung von Allyljodid auf amidobenzoës. Kalium bildet sich nur die *Diallylamidobenzoësäure* $C_7H_5 . N\begin{cases}C_3H_5\\C_3H_5\end{cases}.\Theta_2$, welche in weifsen, zarten, rhombischen Blättchen krystallisirt, in Alkohol und Aether leicht, schwer in siedendem Wasser löslich ist. Sie schmilzt bei 90° und zersetzt sich beim Destilliren theilweise. Die *salzs. Diallylamidobenzoësäure* $C_{13}H_{15}N\Theta_2$, HCl $+ H_2\Theta$ bildet grofse weifse Prismen, die in verdünnter Salzsäure schwer löslich sind und giebt mit Platinchlorid eine gut krystallisirende Doppelverbindung. — Bei Einwirkung von Methyljodid auf das Kaliumsalz der Amidoanissäure bildet sich die *Methylamidoanissäure* $C_8H_7 . N\begin{cases}CH_3\\H\end{cases}.\Theta_3$, welche isomer ist mit Tyrosin. Sie bildet feine weifse Nadeln, welche sich leicht in heifsem Alkohol, schwierig in Wasser, kaltem Alkohol und Aether lösen. Ueber 200° erhitzt schmilzt dieselbe und scheint in höherer Temperatur vollkommen flüchtig zu sein. Ihr *salzs. Sa*[illegible] $C_9H_{11}N\Theta_3$, HCl $+ H_2\Theta$ bildet schmale kleine Blättche[illegible] welche sich in Wasser und heifser Salzsäure leicht, in kalt[illegible] Salzsäure schwer lösen. Das *Silbersalz* ist ein weifs[illegible] körnig-krystallinischer Niederschlag.

Muretow (1) hat durch Schmelzen von Bernsteinsäure mit Amidobenzoësäure zwei Säuren erhalten: die Succinylbenzaminsäure $C_6H_4\begin{cases}N(C_4H_4O_2)\\CO_2H\end{cases}$, welche in Wasser löslich ist und bei 235° schmilzt, und die Succinyldibenzaminsäure $C_4H_4O_2(NH.C_7H_5O_2)_2$, welche in Wasser unlöslich ist. Die erstere ist eine Imidsäure und geht durch Wasseraufnahme in *Oxysuccinylbenzaminsäure* $C_6H_4\begin{cases}NH.C_4H_4O_2.OH\\CO_2H\end{cases}$ über. Die zweite Säure entsteht auch beim Schmelzen der ersteren mit Amidobenzoësäure. Succinylbenzaminsäure und Succinyldibenzaminsäure.

Durch Behandeln von Nitroanissäure mit Ammoniak bei 160° erhielt H. Salkowski (2) eine Nitroparamidobenzoësäure. Aus letzterer stellte Er zwei Derivate dar: 1) durch Reduction der Nitrogruppe zu NH_2 eine Diamidobenzoësäure, welche bei trockener Destillation ein Diamidobenzol lieferte; 2) durch Behandlung mit salpetriger Säure in alkoholischer Lösung, wobei die NH_2-Gruppe durch H ersetzt wird, eine der drei isomeren Nitrobenzoësäuren. Diese beiden Derivate können die Seitenketten nicht in derselben Stellung besitzen, da das eine sich durch Elimination der CO_2H-Gruppe, das andere durch die der NH_2-Gruppe ableitet. Die Eigenschaften der erhaltenen Nitrobenzoësäure charakterisiren dieselbe als gewöhnliche *Orthonitrobenzoësäure*, in welcher die Stellung 1, 3 angenommen wird. Das oben erwähnte Diamidobenzol erwies sich identisch mit dem von Griefs (3) aus Seiner β-Diamidobenzoësäure erhaltenen Phenylendiamin vom Schmelzpunkt 99°. In diesem Phenylendiamin ist demnach die Stellung 1, 2 der Amidogruppen anzunehmen. Entgegen der Beobachtung von V. Meyer nahm Salkowski bei der Oxydation des neuen Phenylendiamins Chinongeruch war. Bestätigt sich diese Beobachtung, so würde daraus der Nitroparamidobenzoësäure und Diamidobenzoësäure.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 330 (Corresp.). — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 722. — (3) Vgl. diesen Bericht S. 730.

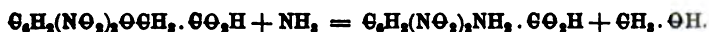
Schlufs zu ziehen sein, dafs die Bildung von Chinon bei der Oxydation keinen Anhaltepunkt für die Beurtheilung der Constitution eines Benzolderivates giebt, da auch bei der Oxydation des β-Phenylendiamins von Hofmann die Bildung von Chinon beobachtet worden ist.

Chrysanissäure (Dinitroamidobenzoësäure).

Die bisher noch mangelhaften Angaben über die Constitution der Chrysanissäure haben H. Salkowski (1) veranlafst, eine eingehende Untersuchung dieses Körpers und seiner Derivate vorzunehmen. Er kommt dabei zu dem Resultate, dafs die Chrysanissäure als *Dinitroamidobenzoësäure* $C_6H_2(NO_2)_2(NH_2)CO_2H$ zu betrachten ist, und zwar bezüglich der gegenseitigen Stellung der Amido- und Carboxylgruppe in die Parareihe gehört, wie folgende Reactionen beweisen: 1) durch Reduction mit Zinn und Salzsäure geht sie in eine um O_4 ärmere und um H_4 reichere Substanz über, sie enthält also zwei Nitrogruppen. 2) Durch Einwirkung von starker Chlorwasserstoffsäure bei höherer Temperatur geht sie in Trichlorbenzoësäure $C_6H_2Cl_3 . CO_2H$ über, ein Beweis, dafs die Carboxylgruppe präexistirend ist. 3) Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf eine heifse wässerige Lösung der Chrysanissäure wird die Amidogruppe in die Hydroxylgruppe übergeführt, es entsteht eine Dinitrooxybenzoësäure $C_6H_2(NO_2)_2OH . CO_2H$. 4) Dieselbe Umwandlung erleidet die Chrysanissäure bei Einwirkung ätzender Alkalien. Es entwickelt sich hierbei Ammoniak. Der Diäthyläther der so entstandenen Oxysäure $C_6H_2(NO_2)_2OC_2H_5 . CO_2C_2H_5$ giebt bei Behandlung mit Ammoniak wieder Chrysanissäure. Bei Darstellung der Säure wurde im Wesentlichen nach den Methoden von Cahours (2) und von Beilstein und Kellner (3) verfahren. Gut getrocknete Nitroanissäure, durch Einwirkung von Salpetersäure von 1·4 spec. Gew. auf Anisöl erhalten, wird mit dem $2^1/_2$ bis 3fachen Gewicht

(1) Ann. Chem. Pharm. **163**, 1; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 222, 652 u. 870 (vorl. Mittheilung). — (2) Jahresber. f. 1849, 406. — (3) Jahresber. f. 1868, 349.

rother rauchender Salpetersäure $^3/_4$ Stunden lang gelinde gekocht. Beim Eintragen des Reactionsproductes in das 20fache Volum Wasser scheidet sich ein Oel aus, welches bald zu einem Kuchen erstarrt, während die darüberstehende Flüssigkeit mit einer flockigen Fällung erfüllt ist. Die aus dieser flockigen Ausscheidung erhaltene Säure bezeichnen Beilstein und Kellner als β-Chrysanissäure Wie jedoch Salkowski nachgewiesen hat, ist dieselbe identisch mit der aus dem erstarrten Oele gewonnenen Chrysanissäure. Der gröfste Theil des erstarrten Oeles besteht aus nitrirten Anisolen, welche beim Behandeln mit Ammoniak ungelöst zurückbleiben. Durch mehrfaches Umkrystallisiren des in Lösung gegangenen Ammonsalzes und nachheriges Ausfällen mit einer Säure wird die Chrysanissäure rein erhalten. Sie krystallisirt aus Alkohol in glänzenden gelben rhombischen Blättchen, aus heifsem Wasser in haarfeinen, büschelförmig vereinigten Nadeln. Die Säure entsteht nicht direct bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Nitroanissäure, sondern erst bei Behandlung des erhaltenen Productes, welches wesentlich Dinitroanissäure ist, mit Ammoniak nach folgender Gleichung: Chrysanissäure.


$$C_6H_2(NO_2)_2OCH_3 . CO_2H + NH_3 = C_6H_2(NO_2)_2NH_2 . CO_2H + CH_3 . OH.$$

Sie schmilzt bei 259°. Neue Salze der Chrysanissäure wurden nicht dargestellt, dagegen liegt eine grofse Anzahl Analysen bereits bekannter Salze in Zusammenstellung mit den früher bekannten Untersuchungen vor. *Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Chrysanissäure.* Wird Chrysanissäure mit Zinn und Salzsäure erwärmt, so tritt unter vorübergehender Rothfärbung der Flüssigkeit lebhafte Reaction ein. Nach Ausfällung der verdünnten Lösung mit Schwefelwasserstoff erhält man beim Eindampfen ein etwas grau oder röthlich gefärbtes Chlorid, welches durch Zusatz von überschüssigem essigs. Natrium in die freie *Triamidobenzoësäure* $C_6H_2(NH_2)_3CO_2H$ übergeführt wird. Die aus heifsem Wasser umkrystallisirte Säure bildet in reinem Zustande fast farblose, gewöhnlich aber hell choco-

Chrysanissäure. ladefarbene Nadeln, ist leicht löslich in heifsem, wenig in kaltem Wasser und fast unlöslich in Alkohol und Aether. Beim Erhitzen zerfällt die Säure in Kohlensäure und Triamidobenzol. Die wässerige Lösung der Säure erzeugt mit salpeters. Silber einen weifsen amorphen, mit Kupfersalzen einen grünen flockigen, mit Quecksilberchlorid einen weifsen flockigen Niederschlag, der sich schnell gelb und beim Kochen dunkelbraun färbt. Essigs. Blei erzeugt keinen, Eisenchlorid einen violettbraunen Niederschlag, während in der Flüssigkeit sich Eisenchlorür nachweisen läfst. Die bräunlich gefärbte Lösung der Säure in concentrirter Schwefelsäure zeigt bei Zusatz einer Spur Salpetersäure eine schmutzig blaugrüne Färbung, die bald in eine schön dunkelblaue übergeht, aber bei längerem Stehen verschwindet. Die über Schwefelsäure getrocknete Säure enthält noch Wasser, welches bei 100° entweicht, und hat die Formel $ЄH_2(NH_2)_3ЄΘ_2H + {}^1/_2 H_2Θ$. Die Triamidobenzoësäure bildet sowohl mit Säuren als mit Basen Salze. *Salzs. Triamidobenzoësäure* $Є_6H_2(NH_2)_3ЄΘ_2H . 2 HCl$ ist in der bei der Reduction der Chrysanissäure erhaltenen, mit H_2S behandelten Flüssigkeit enthalten. Man erhält sie beim Abdampfen der Lösung (am besten in einem Schwefelwasserstoffstrome, da sie sich in Lösung an der Luft zersetzt) als strahlig krystallinische Masse. Sie löst sich leicht in Alkohol, äufserst leicht in Wasser. Aus concentrirter wässeriger Lösung wird sie durch rauchende Salzsäure in wasserfreien farblosen Nadeln gefällt. Aus wässeriger Lösung krystallisirt sie mit $^1/_2$ Mol. Krystallwasser. *Salzs. Triamidobenzoësäure-Zinnchlorür* $Є_6H_2(NH_2)_3ЄΘ_2H, 2 HCl + 2 SnCl_2 + 3^1/_2 H_2Θ$ erhält man bei genügender Concentration der oben erwähnten Reductionsflüssigkeit als strahlige farblose Krystallmasse, bei langsamer Verdunstung in wohlausgebildeten monoklinen Krystallen. Comb. $\infty P . (\infty P 2) . (P\infty) . (\infty P\infty) . \infty P\infty$. Es ist der Winkel von $\infty' P : (\infty' P 2) = 160^0 40'$; $\infty P : (\infty P\infty) = 129^0 41'$; $(\infty P 2) : (\infty P\infty) = 149^0 8'$; $(P\infty) : (\infty P\infty) = 130^0$ approx. Es löst sich sehr leicht in Wasser und

Alkohol. *Schwefels. Triamidobenzoësäure* $C_6H_2(NH_2)_3CO_2H$, $H_2SO_4 + H_2O$ krystallisirt beim Erkalten einer Lösung von Triamidobenzoësäure in überschüssiger verdünnter Schwefelsäure in dünnen hellbräunlichen Tafeln oder in harten bräunlichen Krystallen. Das Salz ist luftbeständig, unlöslich in Alkohol, wenig löslich in siedendem, kaum in kaltem Wasser. *Salpeters. Triamidobenzoësäure* $C_6H_2(NH_2)_3CO_2H$, $2 HNO_3$ bildet Aggregate kleiner rhombischer oder sechsseitiger Tafeln. Das Salz ist in kaltem Wasser nicht unbeträchtlich löslich. *Oxals. Triamidobenzoësäure* bildet büschelförmig vereinigte Nadeln, die getrocknet hellrehfarben erscheinen. Die Triamidobenzoësäure treibt beim Kochen die Kohlensäure aus deren Salzen aus. Die entstehenden Salze krystallisiren meist nicht. Das *Calciumsalz* $[C_6H_2(NH_2)_3CO_2]_2Ca$ bildet harte braune krystallinische Krusten. Das *Zinksalz* $[C_6H_2(NH_2)_3CO_2]Zn + 6 H_2O$ krystallisirt in harten glänzenden hellbraunen Krystallaggregaten oder dünnen braunen Nadeln. Das letztere Salz scheint nur 5 Mol. H_2O zu enthalten. Bei 100° getrocknet ist das Salz von beiden Formen wasserfrei. — Destillirt man Triamidobenzoësäure mit dem 8 bis 10fachen Gewicht Glaspulver gemischt, so erhält man ein dunkelrothes dickflüssiges Destillat von *Triamidobenzol* $C_6H_3(NH_2)_3$ (1), das beim Abkühlen krystallinisch erstarrt. Man erhält etwas über 70 Proc. der theoretischen Menge. Das durch Destillation gereinigte Triamidobenzol bildet krystallinische, fleischfarbene bis chocoladefarbene Stücke. Beim Erwärmen erweicht es allmälig, erst bei 103° tritt vollständige Schmelzung ein. Es siedet unzersetzt bei 330° (corr. 336°) und löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung reagirt alkalisch, ätzende Alkalien scheiden daraus das Triamidobenzol in kleinen Tröpfchen ab, die sich bald in kleine schmale, rhombische oder sechsseitige Täfelchen verwandeln. Mit Eisenchlorid entsteht in der wässerigen Lösung ein violetter, bald braun

Chrysanissäure.

(1) Vgl. S. 638 u. 645.

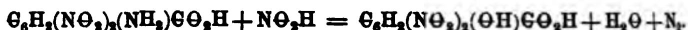
Chrysanissäure. werdender Niederschlag. Neutrale oder ammoniakalische Silberlösung wird schon in der Kälte durch daselbe reducirt. Gegen concentrirte Schwefelsäure, welche eine Spur Salpetersäure enthält, verhält sich das Triamidobenzol wie die Triamidobenzoësäure. Das Triamidobenzol liefert mit Säuren schön krystallisirende beständige Salze, die 2 Aeq. Säure enthalten. *Salzs. Triamidobenzol* $C_6H_3(NH_2)_3, 2HCl$ bildet farblose glänzende Nadeln, die sehr leicht in Wasser löslich sind; es giebt mit Platinchlorid keine charakteristische Doppelverbindung. *Jodwasserstoffs. Triamidobenzol* krystallisirt in farblosen strahligen Nadeln, die sehr leicht in Wasser löslich sind. *Schwefels. Triamidobenzol* $C_6H_3(NH_2)_3, H_2SO_4 + 2H_2O$ bildet grofse, fast farblose, aus Aggregaten kleinerer Krystalle bestehende Blätter. Bei 100° getrocknet ist das Salz wasserfrei. — *Einwirkung von Salzsäure auf Chrysanissäure.* Wird Chrysanissäure mit rauchender Salzsäure etwa 9 Stunden lang im zugeschmolzenen Rohre auf 200 bis 210° erhitzt, so erleidet sie ziemlich vollständige Zersetzung. Beim Oeffnen des Rohres entweichen Kohlensäure und Stickstoff; die Flüssigkeit enthält neben Chlorammonium Flocken dünner Krystallnadeln, sowie strahlig erstarrte Massen. Durch wiederholtes Auflösen in Ammoniak und Ausfällen durch Säure, Sublimiren und Kochen des Baryumsalzes mit Thierkohle erhält man das Product rein, welches sich als *Trichlorbenzoësäure* $C_6H_2Cl_3 . CO_2H$ erweist. Dieselbe krystallisirt aus Alkohol in blendend weifsen Krystallnadeln, ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, wenig löslich in heifsem Wasser und Schwefelkohlenstoff, fast unlöslich in kaltem Wasser. Sie schmilzt bei 203° und sublimirt schon bei niedrigerer Temperatur in langen glänzenden Nadeln. Mit Wasserdämpfen ist sie etwas flüchtig. *Trichlorbenzoës. Silber* $C_6H_2Cl_3 . CO_2Ag$ wird durch Fällen des Ammonsalzes mit Silbernitrat als dicker weifser Niederschlag erhalten, der aus kochendem Wasser in mikroskopischen, concentrisch vereinigten Nadeln

krystallisirt. *Trichlorbenzoës. Calcium* $[C_6H_2Cl_3 . CO_2]_2Ca + 6H_2O$ bildet kleine glänzende Nadeln und ist in heifsem Wasser ziemlich, in kaltem wenig löslich. *Trichlorbenzoës. Baryum* $[C_6H_2Cl_3 . CO_2]_2Ba + 4H_2O$ krystallisirt in kleinen glänzenden Prismen. *Trichlorbenzoësäure-Aethyläther*, auf gewöhnlichem Wege dargestellt, bildet feine weifse Nadeln, ist leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. Schmelzp. 86°. *Trichlorbenzoësäurechlorid* $C_6H_2Cl_3 . COCl$ entsteht beim Erwärmen der Säure mit Fünffach-Chlorphosphor und krystallisirt aus Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff, worin es sehr leicht löslich ist, in harten prismatischen Krystallen, die bei 36° schmelzen. Es besitzt schwachen aber penetranten Geruch. *Trichlorbenzoësäureamid* $C_6H_2Cl_3 . CO(NH_2)$, bildet sich beim Erwärmen des Chlorids mit Ammoniak und krystallisirt aus siedendem Benzol und Alkohol in kleinen weifsen Nadeln die bei 176° schmelzen und in Wasser unlöslich sind. Die beschriebene Trichlorbenzoësäure ist isomer mit der von Beilstein (1) durch Oxydation des Trichlortoluoltrichlorids, sowie durch Einwirkung von Chlorkalk auf Dichlorbenzoësäure erhaltenen. — *Einwirkung von salpetriger Säure auf Chrysanissäure.* Um die Ersetzung der Amidogruppe in der Chrysanissäure durch Hydroxyl zu bewirken, wurde salpetrige Säure in eine kochende wässerige Lösung der Chrysanissäure eingeleitet, indem allmälig neue Antheile der letzteren eingetragen wurden. Bis zum vollständigen Aufhören der Stickstoffentwickelung waren bei Anwendung einiger g Chrysanissäure 2 bis 3 Stunden erforderlich. Man erhält so etwa 90 Proc. der theoretischen Menge an *Dinitroparaoxybenzoësäure,* welche beim Erkalten der Lösung in grofsen glänzenden hellgelben Krystallblättern erhalten wird. Dieselbe entsteht aus der Chrysanissäure nach folgender Gleichung :

Chrysanissäure.

(1) Jahresber. f. 1868, 364.

Chrysanissäure.



$$C_6H_2(N\Theta_2)_2(NH_2)C\Theta_2H + N\Theta_2H = C_6H_2(N\Theta_2)_2(\Theta H)C\Theta_2H + H_2\Theta + N_2.$$

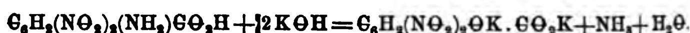
Die Säure bildet, selbst in sehr geringer Menge aus heifsem Wasser krystallisirt, grofse oft über zolllange dünne hellgelbe oder hellbroncefarbene rhombische Tafeln von sehr charakteristischem Ansehen, denen ein spitzer Winkel von 82 bis 83° zu Grunde liegt. Sie ist reichlich löslich in kochendem Wasser, Alkohol und Aether, wenig in kaltem Wasser. Sie schmilzt bei 235 bis 237° unter beginnender Zersetzung. Sie ist eine zweibasische Säure. Ihre Salze detoniren beim Erhitzen. Das *neutrale Kaliumsalz* $C_6H_2(N\Theta_2)_2\Theta K . C\Theta_2K + 2 H_2\Theta$ stellt wohlausgebildete trikline Krystalle (1) von orangerother Farbe mit grünem Flächenschimmer dar und ist in Wasser sehr leicht löslich. (1 Th. in 3·1 Th. Wasser von 16·5°.) Das *saure Kaliumsalz* $C_6H_2(N\Theta_2)_2\Theta H . C\Theta_2K$, erhalten durch Zugabe der berechneten Menge von kohlens. Kalium zur Lösung der Säure, bildet schmale glänzende wasserfreie Blättchen, welche erst in 135 Th. Wasser von 16·5° löslich sind. Das *neutrale Baryumsalz* $[C_6H_2(N\Theta_2)_2\Theta . C\Theta_2]_2Ba_2 + 7 H_2\Theta$ krystallisirt in tief gelben, glänzenden Nadeln. Bei Anwendung von zu wenig Wasser scheidet sich ein schweres braunes Pulver, wahrscheinlich ein wasserärmeres Salz aus. Das *saure Baryumsalz* $[C_6H_2(N\Theta_2)_2\Theta H . C\Theta_2]_2Ba + 5 H_2\Theta$ bildet feine lange, sternförmig vereinigte gelbe Nadeln. *Neutrales Silbersalz* $C_6H_2(N\Theta_2)_2\Theta Ag . C\Theta_2Ag$. Das dieser Formel entsprechende Salz konnte nur erhalten werden beim Kochen der Säure mit einem Ueberschufs von frisch gefälltem kohlens. Silber. Es scheidet sich beim Erkalten

(1) Axenverhältnifs a : b : c = 0·4141 : 1 : 0·7692; A = 95°35′; B = 125°0′; C = 94°36′. α = 106°12′; β = 113°36′; γ = 104°23′. Comb : $+\infty P . -\infty P . -\infty \breve{P}3 . -\breve{P}\infty . \infty\breve{P}\infty . 0P$. Es ist der Winkel von $\infty\breve{P}\infty : \infty P'$ = 115°29′; $\infty P' : \infty{}'P$ = 136°59′; $0P : -\breve{P}\infty$ = 142°4′; $\infty P' : 0P$ = 123°40; $\infty{}'P : 0P$ = 120°48′.

Oxyanissäure.

aus dem Filtrat in braunen, zu warzenförmigen Drusen vereinten Nadeln aus. Das *saure Silbersalz* $C_6H_2(NO_2)_2OH . CO_2Ag$, erhalten durch Kochen der Säure mit der berechneten Menge kohlens. Silbers, bildet glasglänzende, orangefarbene, nadelförmige Krystalle. Der *Monoäthyläther der Dinitroparaoxybenzoësäure* $C_6H_2(NO_2)_2OH . CO_2C_2H_5$ wird durch Behandeln der alkoholischen Lösung der Säure mit Salzsäuregas erhalten. Durch Umkrystallisiren gereinigt krystallisirt er aus heifsem Wasser in sehr feinen langen, schwach gekrümmten Nadeln, die bei 87° schmelzen. In kaltem Wasser ist er unlöslich. Derselbe hat sauren Charakter; er löst kohlens. Salze unter Kohlensäureentwickelung. Von Ammoniak und kohlens. Alkalien wird er selbst beim Kochen nicht angegriffen, von ätzenden Alkalien wird er in der Wärme rasch verseift. *Kaliumsalz des Monoäthyläthers* $C_6H_2(NO_2)_2OK . CO_2C_2H_5$. Beim Vermischen einer alkoholischen Lösung des Aethers mit alkoholischer Kalilösung entsteht eine gelatinöse rothe Masse, welche sich in ein Haufwerk schmaler gelber Nadeln verwandelt. Das Salz ist in Wasser und Alkohol schwer löslich. Das *Silbersalz des Monoäthyläthers* $C_6H_2(NO_2)_2OAg . CO_2C_2H_5$, durch Wechselzersetzung mit Silbernitrat aus dem Kaliumsalze dargestellt, bildet feine gelbrothe Nadeln, die ziemlich in heifsem, wenig in kaltem Wasser, gar nicht in Alkohol löslich sind. Dem Monoäthyläther kommt die angegebene Constitution deshalb zu, weil er durch Ammoniak nicht analog einer Anzahl mehrfach nitrirter Derivate des Benzols, welche die Gruppe OCH_3 oder OC_2H_5 an Stelle eines Benzolwasserstoffatomes enthalten, in der Weise zersetzt wird, dafs die Gruppe NH_2 an deren Stelle tritt. Der *Diäthyläther* $C_6H_2(NO_2)_2O(C_2H_5) . CO_2C_2H_5$ konnte nur durch Erwärmen des Silbersalzes des Monoäthyläthers mit Aethyljodid erhalten werden. Aus der alkoholischen Lösung wird er durch Wasser in dünnen, fast farblosen Blättchen gefällt, die bei 59° schmelzen. Die hier beschriebene Dinitroparaoxybenzoësäure ist nicht nur verschieden von der gleich

Chrysanissäure. zusammengesetzten Dinitrosalicylsäure, sondern auch von der Dinitroparaoxybenzoësäure Barth's (1), deren Monoäthyläther, wie Salkowski fand, bei 58° schmilzt. — *Einwirkung von Alkalien auf Chrysanissäure.* Kocht man Chrysanissäure oder ihren Aether mit ätzenden Alkalien, so färbt sich die anfangs dunkle Flüssigkeit unter starker Ammoniakentwickelung heller und beim Ansäuern der Lösung fällt die vorher beschriebene Dinitroparaoxybenzoësäure aus. Die Reaction verläuft nach der Gleichung :



$$C_6H_2(NO_2)_2(NH_2)CO_2H + 2KOH = C_6H_2(NO_2)_2OK.CO_2K + NH_3 + H_2O.$$

Es scheint sich hierbei eine intermediäre Verbindung zu bilden, welche die dunkele Färbung der Reactionsflüssigkeit verursacht. Dieselbe hat jedoch nicht isolirt werden können. Salkowski vermuthet, dafs derselben die Formel $C_6H_2(NO_2)_2.NHK.CO_2K$ zukomme. — *Einwirkung von Salpetersäure, von Schwefelsäure und von Cyankalium auf Chrysanissäure.* Durch Kochen mit Salpetersäure wird die Chrysanissäure in *Pikrinsäure* übergeführt, wie durch den Schmelzpunkt des Productes, durch das Kaliumsalz und die in feinen rothen Nadeln krystallisirende Pyrenverbindung nachgewiesen wurde. Durch verdünnte Schwefelsäure wird die Chrysanissäure bei höherer Temperatur (etwa 200°) vollständig zersetzt. Cyankalium giebt mit Chrysanissäure, wie andere höher nitrirte Verbindungen, eine in die Reihe der Isopurpursäuren gehörige, nicht näher untersuchte Säure. — *Rückbildung der Chrysanissäure.* Die Chrysanissäure läfst sich leicht durch Behandlung des Diäthyläthers der Dinitroparaoxybenzoësäure mit Ammoniak regeneriren. Zu diesem Zweck erwärmt man am besten den genannten Aether mit wässerigem Ammoniak einige Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 100°. Bei Anwendung von alkoholischem Ammoniak

(1) Jahresber. f. 1866, 393.

bleibt häufig ein Theil ungelöst, der sich als Chrysanissäureäthyläther zu erkennen giebt. — Es liegt nahe anzunehmen, dafs bei der Darstellung der Chrysanissäure das Einwirkungsproduct der Salpetersäure auf Nitroanissäure keine fertig gebildete Chrysanissäure enthalte. Durch Behandeln des genannten Productes mit kohlens. Natrium und Fällen der Lösung mit Salzsäure erhält man gemengt mit unveränderter Nitroanissäure eine Säure von der Formel $C_6H_2(NO_2)_2OCH_3 . CO_2H$, welche demnach als *Dinitroanissäure* zu betrachten ist. Diese krystallisirt aus Alkohol in feinen, schwach gelblichen Nadeln, aus heifsem Wasser in zolllangen glänzenden Nadeln, welche bei 173° schmelzen. Sie löst sich leicht in warmem Alkohol, reichlich in kochendem Wasser, kaum in kaltem. Schon beim Kochen mit überschüssigen kohlens. Alkalien wird sie angegriffen und durch ätzende Alkalien sogleich in Dinitroparaoxybenzoësäure übergeführt. In alkoholischer Kalilösung löst sie sich mit purpurvioletter Farbe. Aus ihrer Lösung in verdünntem Ammoniak wird sie durch Säuren fast unverändert wieder abgeschieden. Nach dem Erwärmen mit stärkerem Ammoniak scheidet sich jedoch aus der Lösung auf Säurezusatz die gewöhnliche Chrysanissäure ab. Das *dinitroaniss. Kalium* $C_6H_2(NO_2)_2OCH_3 . CO_2K + H_2O$ wird erhalten durch Sättigen der Säure mit zweifach-kohlens. Kalium. Es ist sehr löslich in Wasser und krystallisirt in gelben Nadeln. Das *dinitroaniss. Silber* $C_6H_2(NO_2)_2OCH_3 . CO_2Ag$ krystallisirt in dicken Büscheln feiner matter, fast farbloser Nadeln. Den *Dinitroanissäureäther* $C_6H_2(NO_2)_2OCH_3 . CO_2C_2H_5$ erhält man aus dem Silbersalz durch Erwärmen mit Aethyljodid. Er bildet feine, schwach gelbliche, bei 79° schmelzende Nadeln. Aus Aether krystallisirt er in glänzenden monoklinen Krystallen. Auf dem gewöhnlichen Wege der Darstellung, bei Einwirkung von Salzsäuregas auf eine alkoholische Lösung von Dinitroanissäure, erhält man den Monoäthyläther der Dinitroparaoxybenzoësäure.

Chrysanissäure.

Isomere Sulfoamidobenzoësäuren.

Zwei isomere Sulfosäuren erhielt P. Griefs (1) beim Erwärmen von Amidobenzoësäure mit rauchender Schwefelsäure auf 170°. Der dabei entstehende schmutzigweifse Krystallbrei wird in sehr viel kochendem Wasser gelöst, darauf mit kohlens. Baryum neutralisirt und die Lösung zur Krystallisation abgedampft. Es scheiden sich zunächst kleine, wohlausgebildete sechsseitige Tafeln oder Prismen des Baryumsalzes der einen Sulfosäure aus. Aus der Mutterlauge werden bei nochmaligem Eindampfen dicke weifse Nadeln oder kleine Säulen des Baryumsalzes der anderen Sulfoamidobenzoësäure erhalten. Dieses letzterwähnte *Baryumsalz* hat die Zusammensetzung $\Theta_7H_3(NH_2)\Theta_2, S\Theta_3, Ba + 3 H_2\Theta$. Nach dem Uebersättigen der heifsen Lösung des Salzes mit Salzsäure scheidet sich beim Erkalten die freie Sulfosäure fast vollständig in weifsen, zarten, sechsseitigen Blättchen oder auch in Wärzchen ab, die sehr schwer von kochendem Wasser, fast gar nicht von Alkohol und Aether gelöst werden. Die Säure ist wasserfrei, zweibasisch und schmeckt sauer. Beim Erwärmen mit starker Salpetersäure wird sie unter Abscheidung von Schwefelsäure in eine leicht lösliche Nitrosäure übergeführt. Das zuerst erwähnte *Baryumsalz* hat lufttrocken die Zusammensetzung $\Theta_7H_3(NH_2)\Theta_2, S\Theta_3, Ba + 2 H_2\Theta$. Aus diesem wird die freie isomere Sulfosäure durch Ueberführen in das Ammonsalz und Fällen der Lösung des letzteren mit Salzsäure in schmalen vierseitigen Blättchen erhalten, welche in heifsem Wasser ziemlich leicht löslich sind und lufttrocken die Zusammensetzung $\Theta_7H_5(NH_2)\Theta_2, S\Theta_3 + H_2\Theta$ haben. Diese Sulfosäuren bilden sich auch bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Cyanamido-Amidobenzoësäure (2) unter Abspaltung von Kohlensäure und Ammoniak. Die von Limpricht und Uslar (3) durch Reduction der Nitrosulfoben-

(1) J. pr. Chem. [2] 5, 244. — (2) Jahresber. f. 1867, 410. — (3) Jahresber. f. 1858, 274.

zoësäure mit Schwefelammonium erhaltene Amidosulfobenzoësäure scheint eine dritte isomere Modification zu sein.

Derivate der Uramidobenzoësäure.

P. Griefs (1) hat zahlreiche Derivate der von Ihm (2) früher beschriebenen Uramidobenzoësäure, welche mit der Oxybenzuraminsäure Menschutkin's (3) identisch ist, untersucht. Wird entwässerte Uramidobenzoësäure nach und nach unter Abkühlung in starke Salpetersäure, die durch Erwärmen von salpetriger Säure befreit ist, eingetragen, so löst sie sich darin in reichlicher Menge ohne Gasentwickelung. Giefst man nach einstündigem Stehen die Lösung in viel kaltes Wasser, so entsteht ein gelblichweifser krystallinischer Niederschlag, welcher aus kaltem Alkohol oder Aether in gelblichweifsen Nadeln krystallisirt. Dieses Product besitzt die Zusammensetzung $C_8H_6(NO_2)_2N_2O_3$ und besteht aus einem Gemenge von drei isomeren *Dinitrouramidobenzoësäuren*, die indefs nicht vollständig von einander getrennt werden können. Erhitzt man die verdünnte ammoniakalische Lösung dieses Gemenges eine Stunde lang zum Kochen, so findet folgende Reaction statt :



$$C_8H_6N_4O_7 + H_2O = C_8H_7N_3O_5 + NHO_2.$$

Das Product ist ebenfalls ein Gemenge von drei isomeren *Mononitrouramidobenzoësäuren* $C_8H_7(NO_2)N_2O_3$, die sich durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Baryumsalze in Wasser trennen lassen. Versetzt man die erhaltene Lösung heifs mit Chlorbaryum in hinreichender Menge, so scheidet sich beim Erkalten zunächst das Baryumsalz der β-Nitrouramidobenzoësäure in nadelförmigen Krystallen ab. Die weiter eingedampfte Mutterlauge liefert beim Stehen das Salz der α-Säure in mikroskopischen weifsgelben Nädelchen. Wird die Mutterlauge dieser Krystalle auf dem Wasserbade bis beinahe zur Trockne eingedampft, die

(1) J. pr. Chem. [2] 5, 227; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 192; Chem. News 25, 109 u. 121; Lond. R. Soc. Proc. 20, 168. — (2) Jahresber. f. 1868, 709. — (3) Jahresber. f. 1868, 708.

Derivate der Uramidobenzoësäure.

erhaltene Salzmasse mit kaltem Wasser gewaschen und der Rückstand aus heifsem Wasser umkrystallisirt, so erhält man undeutliche, warzenförmig vereinigte hellgelbe Blättchen des Baryumsalzes der γ-Säure. Aus der heifsen wässerigen Lösung der Baryumsalze scheiden sich auf Zusatz von Salzsäure die betreffenden neuen Säuren beim Erkalten in Krystallen aus. Die *α-Nitrouramidobenzoësäure* krystallisirt in hellgelben Nadeln oder schmalen Blättchen, welche schwer in heifsem, kaum in kaltem Wasser löslich sind. Sie wird leicht von heifsem Alkohol, schwer dagegen von Aether aufgenommen. Ihre nach der Formel $C_8H_6(NO_2)N_2O_3$, M' zusammengesetzten Salze sind schwer löslich. Die *β-Säure* krystallisirt aus heifsem Wasser in sehr feinen hellgelben Nadeln. Sie ist in kaltem Wasser fast unlöslich und wird ziemlich leicht von siedendem Alkohol aufgenommen. Die *γ-Säure* bildet kleine gelbe, in allen neutralen Lösungsmitteln schwer lösliche Blättchen. Ihre Salze sind in Wasser leichter löslich als die entsprechenden Salze der beiden isomeren Säuren. Durch längeres Kochen mit Wasser wird sie in Kohlensäure, Ammoniak und eine der beiden isomeren Nitroamidobenzoësäuren (1) gespalten. Die gleiche Zersetzung erleiden auch die Salze der γ-Säure. — Durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure wird die α-Nitrouramidobenzoësäure zu *α-Amidouramidobenzoësäure* $C_8H_7(NH_2)N_2O_3$ reducirt, welche in Blättchen von grauweifser Farbe krystallisirt, die sehr schwer löslich sind in siedendem Wasser, noch schwerer in heifsem Alkohol, fast gar nicht in Aether. Das *Silbersalz* ist ein weifser unlöslicher Niederschlag von der Zusammensetzung $C_8H_8N_3O_3Ag$. Die *Salzsäureverbindung* $C_8H_9N_3O_3$, HCl bildet Blättchen, welche selbst in verdünnter Salzsäure sehr schwer löslich sind. Auf Zusatz von salpetrigs. Natrium zu der verdünnten wässerigen Lösung derselben entsteht eine in Nadeln krystallisirende

(1) Vgl. unten.

Derivate der Uramidobenzoësäure.

Azoverbindung. Die β-Säure wird durch Zinn und Salzsäure in die *β-Amidouramidobenzoësäure* übergeführt, welche in zarten weifsen schwer löslichen Blättchen krystallisirt und nicht die Fähigkeit besitzt, sich mit Säuren zu verbinden. Sie ist sehr unbeständig und wird beim Kochen mit Salzsäure oder Barytwasser nach folgender Gleichung zersetzt :



$$C_8H_9N_3O_3 = C_8H_6N_2O_3 + NH_3.$$

Die neue Säure $C_8H_6N_2O_3$ krystallisirt in äufserst schwer löslichen weifsen körnigen Krystallen und giebt mit Ammoniak ein in langen Nadeln krystallisirendes Salz, dessen heifse Lösung auf Zusatz von Chlorbaryum zu einem aus weifsen Nadeln bestehenden Krystallbrei erstarrt. Das so erhaltene Salz entspricht der Formel $(C_8H_5N_2O_3)_2Ba + 4\,H_2O$. Griefs bezeichnet diese Säure als *β-Amidocarboxamidobenzoësäure* und ertheilt derselben die Constitutionsformel $C_7H_4(NH_2)[(CO)N]O_2$. Die γ-Nitrouramidobenzoësäure erleidet bei Einwirkung von Zinn und Salzsäure sogleich tiefer eingreifende Zersetzung nach folgendem Schema :



$$C_8H_7N_3O_5 + H_6 = C_8H_6N_2O_3 + NH_3 + 2\,H_2O.$$

Die Säure $C_8H_6N_2O_3$, für welche Griefs den Namen *γ-Amidocarboxamidobenzoësäure* vorschlägt, krystallisirt in weifsen mikroskopischen Nadeln, welche fast unlöslich sind in Wasser, Alkohol und Aether. — Aus den drei isomeren Nitrouramidobenzoësäuren können durch Einwirkung von starker Salpetersäure die drei isomeren Dinitrouramidobenzoësäuren, die wie oben erwähnt, nicht leicht aus dem anfänglich erhaltenen Gemenge isolirt werden konnten, regenerirt werden. Sie sind einander sehr ähnlich. Die α-Säure krystallisirt in gelblichweifsen Nadeln, welche schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether sind. Die verdünnte ammoniakalische Lösung giebt mit Chlorbaryum einen hellgelben, aus mikroskopischen Blättchen bestehenden Niederschlag. Die β-Säure ist in Alkohol und Aether etwas schwerer löslich als die vorhergehende Säure. Ihr Baryumsalz ist ein gelbgrüner amorpher Nieder-

Derivate der Uramidobenzoësäure.

schlag. Die γ-Säure bildet gelblichweifse Blättchen oder Nadeln. Ihr Baryumsalz ist etwas leichter löslich als das der α- und β-Säure und kann in langen feinen gelben Nadeln erhalten werden. — Die drei isomeren Dinitrouramidobenzoësäuren werden bei längerem Kochen ihrer wässerigen Lösung unter Gasentwickelung zersetzt, wobei aus jeder derselben eine Säure von der Formel $C_7H_6N_2O_4$ entsteht. Diese drei Säuren sind isomere Nitroderivate der Amidobenzoësäure. Sie bilden sich nach folgender Gleichung:



$$C_8H_6N_4O_7 = C_7H_6N_2O_4 + CO_2 + N_2O$$

Folgendes sind die Eigenschaften der isomeren *Nitroamidobenzoësäuren.* Die *α-Säure* krystallisirt in gelben Nadeln oder Prismen, die in heifsem Wasser und Aether schwer, in Alkohol ziemlich löslich sind. Ihr *Baryumsalz* krystallisirt in rothgelben, schon in Wasser leicht löslichen Nadeln von der Zusammensetzung $(C_7H_5N_2O_4)_2Ba + 3\,H_2O$. Bei 130° verliert es das Krystallwasser. Die *β-Säure* ist in Wasser schwer löslich, löst sich ziemlich leicht in kochendem Alkohol und krystallisirt aus Alkohol in gelbrothen glänzenden Nadeln oder schmalen Blättchen. Sie sublimirt bei gelindem Erhitzen ohne vorher zu schmelzen in rhombischen Blättchen. Das *Baryumsalz* $(C_7H_5N_2O_4)_2Ba + 2\,H_2O$ bildet grofse gelbrothe Prismen und ist schwer in Wasser löslich. Die *γ-Säure* krystallisirt in dicken gelben Nadeln und ist leicht löslich in Alkohol, Aether und heifsem Wasser. Sie schmilzt beim Erhitzen und verpufft in höherer Temperatur. Ihr *Baryumsalz* $(C_7H_5N_2O_4)_2Ba + 7\,H_2O$ bildet rothgelbe Nadeln, die in Wasser sehr leicht löslich sind. — Durch Zinn und Salzsäure werden die drei isomeren Nitroamidobenzoësäuren in entsprechende *Diamidobenzoësäuren* übergeführt. Die *α-Diamidobenzoësäure* krystallisirt aus Wasser in sehr kleinen, aber wohlausgebildeten kurzen Prismen, welche in Wasser, Alkohol und Aether sehr schwer löslich sind. Ihr in weifsen Nadeln krystallisirendes *schwefels. Salz* $C_7H_4(NH_2)_2O_2, H_2SO_4$ ist ausgezeichnet durch Schwerlöslichkeit. Die β- und γ-Diamidobenzoësäure wurde

Derivate der Uramidobenzoësäure.

bereits früher (1) beschrieben. Die *schwefels. β-Diamidobenzoësäure* ist nicht ganz so schwer löslich, wie das zuvor beschriebene Salz; sie scheidet sich aus kochend gesättigter Lösung beim Erkalten in zarten, fast eirunden weifsen glänzenden Blättchen ab. Die *schwefels. γ-Diamidobenzoësäure* ist fast so schwer löslich wie das α-Salz und bildet weifse sechsseitige Tafeln oder Säulen, die lufttrocken die Zusammensetzung $[C_7H_4(NH_2)O_2]_2, H_2SO_4 + 1^1/_2 H_2O$ besitzen. Die Lösung dieser Säure in verdünnter Salzsäure giebt mit Eisenchlorid einen braunrothen Niederschlag. Bei Einwirkung von salpetriger Säure verhält sich die α-Diamidobenzoësäure anders als die β- und γ-Säure. Wird die α-Säure mit einer zur Lösung unzureichenden Menge warmer verdünnter Salzsäure behandelt und das Filtrat mit salpetrigs. Natrium versetzt, so erstarrt es zu einem gelben Krystallbrei. Durch Umkrystallisiren erhält man lange Nadeln oder schmale Blättchen eines neuen Körpers, der basische Eigenschaften zeigt. Die Krystalle verpuffen beim Erhitzen und werden durch lang fortgesetztes Kochen ihrer wässerigen Lösung unter Abscheidung einer braunen amorphen Substanz zersetzt. Das *salzs. Salz* bildet leicht lösliche sechsseitige Blättchen. Aus einer Analyse des in dunkelgelben Nadeln krystallisirenden *Golddoppelsalzes* ergiebt sich für die Base die Formel $C_{14}H_{13}N_5O_4$. Bei Gegenwart von freier Salzsäure bildet sich diese basische Verbindung nicht. In diesem Falle beobachtet man anfänglich lebhafte Stickgasentwickelung und nach einiger Zeit wird aus der gelben Flüssigkeit eine rothbraune amorphe Säure abgeschieden. Die beiden anderen Diamidobenzoësäuren liefern bei Einwirkung von salpetriger Säure bereits früher (2) beschriebene Azosäuren. — Bei der trockenen Destillation liefern die drei isomeren Diamidobenzoësäuren unter Kohlensäureentwickelung basische Körper von der Zusammensetzung $C_6H_8N_2$. Die

(1) Jahresber. f. 1869, 655. — (2) Jahresber. f. 1869, 655.

Derivate der Uramidobenzoësäure.

aus der α-Säure entstehende Verbindung ist ziemlich löslich in kochendem Wasser und krystallisirt in schwach röthlich gefärbten Blättchen. Sie bildet gut krystallisirende Salze, schmilzt bei 140° und ist identisch mit dem von Hofmann (1) beschriebenen *Phenylendiamin* $C_6H_4(NH_2)_2$. Die β- und γ-Säure liefern beide dasselbe, aber von dem vorigen verschiedene Phenylendiamin (2). Dasselbe krystallisirt aus heifsem Wasser in rechtwinkelig vierseitigen Täfelchen, schmilzt bei 99° und siedet bei 252°. Das *schwefels. Salz* krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen von der Formel $C_6H_4(NH_2)_2, H_2SO_4 + 1^1/_2H_2O$. Das *Platinsalz* ist ein aus braunrothen Nädelchen bestehender Niederschlag. Versetzt man die salzs. Lösung der Base mit Eisenchlorid, so scheidet sich das salzs. Salz einer neuen Base in rubinrothen Nadeln aus. Die daraus abgeschiedene freie Base bildet hochgelbe mikroskopische Nädelchen, welche in allen neutralen Lösungsmitteln fast vollständig unlöslich sind. Die Bildung der Base aus dem Phenylendiamin erfolgt nach der Gleichung:



$$2\,(C_6H_8N_2) + O_2 = C_{12}H_{10}N_4 + 3\,H_2O.$$

Die durch Reduction der gewöhnlichen Dinitrobenzoësäure durch Schwefelwasserstoff oder Zinn und Salzsäure erhaltene Diamidobenzoësäure (3) stellt eine vierte isomere Modification dar, welche bei der trockenen Destillation unter Ammoniakentwickelung vollständig verkohlt.

Derivate der Uramidodracylsäure.

Die Uramidodracylsäure liefert bei der Behandlung mit rauchender Salpetersäure nur *eine* Dinitrosäure von der Formel $C_8H_6(NO_2)_2N_2O_3$, welche weifsgelbe undeutliche Blättchen oder Prismen bildet, die in kaltem Wasser fast unlöslich sind und auch von kaltem Alkohol oder Aether schwer aufgenommen werden. Griefs (4) nennt dieselbe *Dinitrouramidodracylsäure*. Sie wird durch $^1/_2$ stündiges

(1) Jahresber. f. 1861, 512. — (2) Jahresber. f. 1871, 710. — (3) Jahresber. f. 1856, 467; f. 1870, 799. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 855.

Kochen mit Wasser vollständig unter Gasentwickelung in *Nitroamidodracylsäure* übergeführt nach folgender Gleichung : Derivate der Uramidodracylsäure.



$$C_8H_6N_4O_7 = C_7H_6N_2O_4 + CO_2 + N_2O.$$

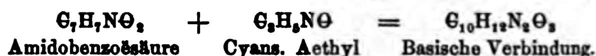
Die letztere krystallisirt in kleinen, intensiv gelben Nadeln, welche schwer in heifsem Wasser, leichter in kochendem Alkohol löslich sind. Das *Baryumsalz* derselben hat im lufttrockenen Zustande die Formel $[C_7H_3(NH_2)(NO_2)O_2]_2Ba + 5H_2O$. Es ist schwer löslich in heifsem Wasser und scheidet sich beim Erkalten der heifsen wässerigen Lösung in rothgelben Nadeln oder Blättchen aus. Das *Silbersalz* ist ein gelber schleimiger Niederschlag. Obwohl die Nitroamidodracylsäure nicht identisch ist mit einer der von Griefs (1) als α-, β- und γ-Nitroamidobenzoësäure beschriebenen Säuren, so liefert sie doch bei Einwirkung von Zinn und Salzsäure die β-Diamidobenzoësäure, welche auch aus β-Dinitrouramidobenzoësäure entsteht und bei 210° unter Zersetzung schmilzt. — Beim Kochen mit Kalilauge vertauschen sowohl die Nitroamidodracylsäure als auch die β-Nitroamidobenzoësäure ihre Amidogruppe gegen Hydroxyl und gehen dabei in *Oxynitrodracyl-* und *β-Oxynitrobenzoësäure* über. Diese beiden Säuren sind nicht identisch, sondern isomer. Die Oxynitrodracylsäure krystallisirt in weifsgelben Nadeln, schmilzt bei 185° und ist schwer löslich in heifsem Wasser. Die β-Oxynitrobenzoësäure bildet gelbe lange, vier- oder sechsseitige Blättchen, welche bei 230° schmelzen und in heifsem Wasser schwerer löslich sind als die vorige Säure. Das Baryumsalz dieser Säure hat die Formel $C_7H_3(NO_2)O_3 . Ba + H_2O$ und krystallisirt in glänzenden gelbrothen Blättchen, die in Wasser fast unlöslich sind. Beide Säuren sind verschieden von der Nitrosalicylsäure und der von Gerland (2) beschriebenen Oxynitrobenzoësäure.

P. Griefs (3) hatte durch Einwirkung von Cyangas Aethyluramidobenzoësäure.

(1) Dieser Bericht S. 728; — (2) Jahresber. f. 1854. 417, — (3) Jahresber. f. 1868, 708 f.

Aethylur-amidobenzoësäure.

auf eine alkoholische Lösung von Amidobenzoësäure einen basischen Körper von der Formel $C_{10}H_{12}N_2O_3$ erhalten. Als Er versuchte denselben durch Einwirkung von Kaliumcyanat auf den salzs. Amidobenzoësäure - Aethyläther darzustellen, erhielt Er einen isomeren Körper, welcher als der Aethyläther der Uramidobenzoësäure (1) zu betrachten ist. Griefs (2) versuchte die obenerwähnte basische Verbindung darzustellen durch Einwirkung von Cyansäure-Aethyläther auf Amidobenzoësäure gemäfs der Gleichung (3):



$$\underset{\text{Amidobenzoësäure}}{C_7H_7NO_2} + \underset{\text{Cyans. Aethyl}}{C_3H_5NO} = \underset{\text{Basische Verbindung.}}{C_{10}H_{12}N_2O_3}$$

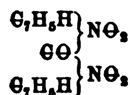
Vermischt man die beiden Körper in alkoholischer Lösung im Verhältnifs ihrer Molekulargewichte, so erhält man eine reichliche Ausscheidung weifser Krystalle. Die Analyse des gereinigten Productes führte in der That zu der Formel $C_{10}H_{12}N_2O_3$, dasselbe ist jedoch kein basischer Körper, sondern eine *Säure.* Dieselbe ist schwer löslich in kochendem Wasser und krystallisirt daraus sowie aus kochendem verdünntem Weingeist in feinen weifsen glänzenden Nadeln. Aus kalter alkoholischer Lösung erhält man sie in sechsseitigen Täfelchen oder kleinen Prismen. Sie löst sich sehr leicht in heifsem Alkohol, schwierig in Aether und kaltem Alkohol. Sie zeigt stark saure Reaction und neutralisirt die stärksten Basen. In höherer Temperatur schmilzt sie zu einem gelblichen Oele, welches bei längerem Erhitzen unter Aufschäumen und Entwickelung eines stechenden Geruches sich in eine neutrale unlösliche Substanz verwandelt. Durch kochende concentrirte Salzsäure wird die Säure nicht zersetzt. Concentrirte Kalilauge dagegen bewirkt Zersetzung bei längerem Kochen unter Bildung ammoniakalisch riechender Dämpfe. Durch concentrirte Salpetersäure wird sie in eine in gelben Nadeln krystallisirende Nitroverbindung übergeführt. Die Constitution dieser Säure drückt Griefs durch die Formel

(1) Jahresber. f. 1871, 751. — (2) J. pr. Chem. [2] 5, 453. — (3) Vgl. Cahours u. Gal, Jahresber. f. 1870, 403.

$C_6H_4\left(\left.\begin{matrix}C\Theta\\C_2H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N_2\right)'(C\Theta_2H)'$ aus, wonach sie als Aethyluramido-benzoësäure aufzufassen ist. Das *Baryumsalz* $(C_{10}H_{11}N_2\Theta_3)_2Ba$ ist leicht löslich in Wasser und krystallisirt in mikroskopischen warzenförmig vereinigten Nädelchen mit 3 Mol. $H_2\Theta$, die bei 110° entweichen. Das *Silbersalz* $(C_{10}H_{11}N_2\Theta_3)Ag$ scheidet sich aus der ammoniakalischen Lösung der Säure beim Versetzen mit Silbernitrat in schmalen weifsen Blättchen ab. — Durch Einwirkung von Cyansäure-Aethyläther auf Amidodracylsäure und Anthranilsäure hat Griefs entsprechende Säuren erhalten.

Amidodracylsäure gegen Harnstoff.

Durch Zusammenschmelzen von Amidodracylsäure und Harnstoff hat P. Griefs (1) ein Gemenge von *Uramidodracylsäure* und *Carboxamidodracylsäure* erhalten. Die erstere krystallisirt wasserfrei in weifsen länglichen Blättchen von der Zusammensetzung $C_7H_5\left(\left.\begin{matrix}C\Theta\\H_3\end{matrix}\right\}N_2\right)\Theta_2$ und ist fast unlöslich in kaltem, schwer löslich in kochendem Wasser. Heifser Alkohol löst sie leichter, Aether fast gar nicht. Das *Baryumsalz* $(C_8H_7N_2\Theta_3)_2Ba$ bildet kleine weifse, leicht lösliche Blättchen. Das *Silbersalz* ist ein krystallinischer Niederschlag. — Werden Amidodracylsäure und Harnstoff in etwas gröfseren Mengen (je 3 g oder mehr) zusammengeschmolzen, so entsteht eine Uramidodracylsäure, die in kleinen rundlichen Gebilden, welche Aehnlichkeit mit Hefezellen zeigen, krystallisirt. Chemisch verschieden von der vorher beschriebenen Modification scheint sie indefs nicht zu sein, da sie dieselben Zersetzungsproducte liefert. Diese Modification entsteht auch bei Einwirkung von cyans. Kalium auf salzs. Amidodracylsäure. — Die zweite bei der obigen Reaction entstehende Säure, die Carboxamidodracylsäure,



(1) J. pr. Chem. [2] 5, 369.

krystallisirt ähnlich der Carboxamidobenzoësäure in kleinen Nädelchen, welche in allen neutralen Lösungsmitteln fast unlöslich sind. Das *Baryumsalz* $(C_{15}H_{10}N_2O_5)Ba$ scheidet sich in weifsen krystallinischen Körnern ab, wenn die verdünnte ammoniakalische Lösung der Säure mit Chlorbaryum versetzt wird. Es ist wasserfrei. Das *Silbersalz* ist ein amorpher Niederschlag. — Bei der Einwirkung von Harnstoff auf Anthranilsäure findet folgende Reaction statt:

Anthranilsäure gegen Harnstoff.



$$C_7H_7NO_2 + CH_4N_2O = C_8H_6N_2O_2 + NH_3 + H_2O.$$

Diese Verbindung $C_8H_6N_2O_2$ ist identisch mit derjenigen, welche sich bildet, wenn man den durch Einwirkung von Cyan auf eine alkoholische Lösung von Anthranilsäure erhaltenen Aether $C_7H_5(CN)NO . OC_2H_5$ mit Salzsäure zersetzt (1).

Uramidodinitrophenylsäure und Derivate derselben.

Bei der Einwirkung von schmelzendem Harnstoff auf Pikraminsäure (2) erhielt P. Griefs (3) eine von Ihm Uramidodinitrophenylsäure benannte Säure von der Formel $C_6H_3\left(\begin{matrix}CO\\H_3\end{matrix}\right\}N_2(NO_2)_2O$. Trägt man unter Umrühren in zum Schmelzen erhitzten Harnstoff die gleiche Menge Pikraminsäure ein, so entweicht Ammoniak unter heftiger Reaction. Das Gemisch erstarrt zu einer braunen, bröcklichen Masse. Wird letztere in verdünnter Ammoniakflüssigkeit gelöst und die Lösung mit Salzsäure versetzt, so scheidet sich die neue Säure als schmutziggelbe krystallinische Masse ab. Die durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser gereinigte Säure stellt hellgelbe lange schmale Blättchen dar, welche bei gelinder Hitze zu einem gelblichen Oele schmelzen, bei höherer Temperatur unter schwacher Verpuffung sich zersetzen. In siedendem Alkohol ist die Säure ziemlich leicht löslich. Ihre Salze sind schwer löslich und gut krystallisirbar. Das *Baryumsalz* scheidet sich beim Erkalten der heifsen wässerigen Lösung in blutrothen Nadeln ab und besitzt bei 135° getrocknet die Formel $(C_7H_5N_4O_6)_2Ba$. Das *Silbersalz*

(1) Jahresber. f. 1869, 652. — (2) Jahresber. f. 1869, 653. — (3) J. pr. Chem. [2] 5, 1.

$C_7H_5N_4\Theta_6Ag$ ist ein rothgelber amorpher Niederschlag. Beim Erwärmen mit Schwefelammonium wird die beschriebene Säure zu *Amidouramidonitrophenylsäure* reducirt. Zur Isolirung derselben versetzt man die blutrothe ammoniakalische Lösung mit concentrirter Salzsäure unter möglichster Vermeidung von Erwärmung. Der von der Mutterlauge befreite Niederschlag von Schwefel und der salzs. Verbindung der neuen Säure wird mit heifsem, jedoch nicht kochendem Wasser ausgezogen und die Lösung mit Ammoniak bis zur Wiederauflösung des anfänglich entstandenen Niederschlages versetzt. Essigsäure fällt aus dem Filtrat die neue Säure fast vollständig als einen aus rothbraunen Nadeln bestehenden Niederschlag. Dieselbe ist in heifsem Wasser und Alkohol schwer löslich, noch schwerer löslich in Aether und zersetzt sich beim Erhitzen unter schwacher Verpuffung. Ihre Bildung findet nach folgender Gleichung statt: Uramidodinitrophenylsäure und Derivate derselben.



$$C_7H_6N_4\Theta_6 + 3\,H_2S = C_6H_3 . NH_2\left(\begin{matrix}C\Theta \\ H_2\end{matrix}\right\}N_2\Big)(N\Theta_2)\Theta + 2\,H_2\Theta + 3\,S$$

Die Säure besitzt die Eigenschaft, sich sowohl mit Basen als mit Säuren verbinden zu können. Die Verbindungen mit Säuren sind beim Kochen ihrer wässerigen Lösungen sehr unbeständig. Das *Baryumsalz* entspricht im lufttrockenen Zustand der Formel $(C_7H_7N_4\Theta_4)_2Ba + 3^1/_2\,H_2\Theta$ und bildet nadelförmige stahlblaue glänzende Krystalle, welche ziemlich leicht in heifsem, sehr schwer in kaltem Wasser löslich sind. Die *Salzsäureverbindung* $C_7H_8N_4\Theta_4$, HCl wird in schmutzigweifsen schmalen glänzenden Blättchen erhalten, wenn man die freie Säure in warmer sehr verdünnter Salzsäure löst und alsdann starke Salzsäure hinzufügt. In säurefreiem Wasser ist sie schon bei gewöhnlicher Temperatur löslich. Kocht man die wässerige Lösung eine Viertelstunde lang, so erstarrt sie, falls sie nicht zu verdünnt ist, beim Erkalten zu einem gelben Krystallbrei. Die gebildete neue Säure besitzt die Formel $C_6H_3(NH_2)[(C\Theta)N](N\Theta_2)\Theta$ und wird von Griefs als *Amidocarboxamidonitrophenylsäure* bezeichnet. Sie ist sehr schwer löslich in heifsem

Uramidodinitrophenylsäure und Derivate derselben.

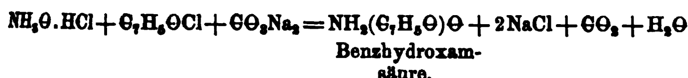
Wasser und krystallisirt daraus in goldgelben Nadeln. In Alkohol ist sie leichter, in Aether nur sehr wenig löslich. Ihre Bildung aus der vorher beschriebenen Säure erfolgt unter Ammoniakabspaltung. Das *Baryumsalz* $(C_7H_4N_3O_4)_2Ba$ scheidet sich in gelben, schwer löslichen Nadeln ab, wenn die ammoniakalische Lösung der Säure mit Chlorbaryum versetzt wird. Es enthält Krystallwasser, das schwer vollständig zu entfernen ist. Die *Salzsäureverbindung* $C_7H_5N_3O_4$, $HCl + H_2O$ scheidet sich beim Erkalten der Lösung der freien Säure in kochender verdünnter Salzsäure in zarten weifsen glänzenden Blättchen ab. Bei 110° verliert sie das Krystallwasser und auch ihre Salzsäure, so dafs freie Amidocarboxamidonitrophenylsäure hinterbleibt. Bei der Reduction der genannten Säure mit Zinn und Salzsäure wird ein in weifsen Nadeln anschiefsendes, schwer lösliches Zinndoppelsalz erhalten, aus welchem sich durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff die Salzsäureverbindung der *Diamidocarboxamidophenylsäure* $C_7H_3(NH_2)_2[(CO)N]O$ darstellen läfst. Löst man letztere in kochendem Wasser, so scheidet sich auf Zusatz von Ammoniak die freie Säure beim Erkalten in grau gefärbten Nadeln ab, welche durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser und Behandeln mit Thierkohle rein erhalten werden können. Die freie Säure wird in feuchtem Zustande an der Luft gebräunt. Ihre Lösungen haben keine Reaction auf Pflanzenfarben. Mit Mineralsäuren verbindet sie sich zu Salzen, von denen die oben erwähnte salzs. Verbindung in weifsen Blättchen krystallisirt, welche sich im feuchten Zustande an der Luft rasch braun färben.

Benzoylderivate des Hydroxylamins.

Wie W. Lossen (1) gefunden hat, lassen sich im Hydroxylamin leicht ein, zwei und drei Wasserstoffatome durch Benzoyl ersetzen. Das Tribenzhydroxylamin ist ein indifferenter Körper, Benzhydroxylamin und Dibenzhydroxylamin sind Säuren und können daher mit dem Namen

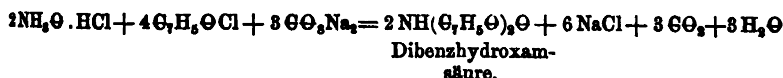
(1) Ann. Chem. Pharm. 161, 347.

Benzhydroxam- und Dibenzhydroxamsäure bezeichnet werden. Die Darstellung der beiden Säuren geschieht am besten, indem man Benzoylchlorid zu einer mit Soda übersättigten Lösung von salzs. Hydroxylamin gieſst. Die Einwirkung erfolgt nach den Gleichungen : Benzoylderivate des Hydroxylamins.



$$NH_3O.HCl + C_7H_5OCl + CO_3Na_2 = NH_2(C_7H_5O)O + 2NaCl + CO_2 + H_2O$$

Benzhydroxamsäure.



$$2NH_3O.HCl + 4C_7H_5OCl + 3CO_3Na_2 = 2NH(C_7H_5O)_2O + 6NaCl + 3CO_2 + 3H_2O$$

Dibenzhydroxamsäure.

Der Proceſs verläuft in Wirklichkeit nicht genau den angeführten Gleichungen gemäſs. Es bildet sich stets neben Benzhydroxamsäure auch etwas Dibenzhydroxamsäure. Am besten werden 3 Th. Benzoylchlorid auf 1 Th. Hydroxylaminsalz angewandt. Man löst das salzs. Hydroxylamin in der 8 bis 10fachen Menge Wasser, setzt so viel Soda hinzu, daſs alles Chlor des Hydroxylaminsalzes und des Benzoylchlorids an Natrium gebunden werden kann und fügt dann das Benzoylchlorid in Portionen hinzu, indem man kräftig umschüttelt und nach jedem Zusatz wartet, bis der Geruch des Benzoylchlorids verschwunden ist. Nach Beendigung der Reaction findet sich die in Wasser unlösliche Dibenzhydroxamsäure mit einem Theil der Benzhydroxamsäure ausgeschieden. Aus der filtrirten Lösung können noch erhebliche Mengen Benzhydroxamsäure gewonnen werden, indem man das durch Hinzufügen von Barytwasser erhaltene Baryumsalz durch die genau erforderliche Menge Schwefelsäure zerlegt. Wird das unlöslich ausgeschiedene Reactionsproduct in heiſsem starkem Alkohol gelöst, so scheidet sich beim Erkalten weiſse Dibenzhydroxamsäure aus, von welcher noch weitere Mengen beim Eindampfen der Mutterlauge erhalten werden. Die in den letzten Mutterlaugen vorhandene Dibenzhydroxamsäure wird durch Wasserzusatz fast vollständig ausgefällt, so daſs die wässerige Lösung neben Benzoësäure nur Benzhydroxamsäure enthält, welche

Benzoylderivate des Hydroxylamins.

durch Umkrystallisiren aus warmem Alkohol und Waschen mit absolutem Aether gereinigt wird. Die Schwerlöslichkeit der Dibenzhydroxamsäure gestattet es, diesen Körper ohne Anwendung von reinem Hydroxylaminsalz darzustellen. 354 g Zinn wurden mit 112 g Salpetersäure von 1·4 spec. Gew. und 800 cbcm Salzsäure von 1·14 spec. Gew. in einem Kolben etwa 8 Tage unter öfterem Umschütteln stehen gelassen. Der vom ungelösten Zinn abgegossene Inhalt mehrerer Kolben wurde vereinigt, die Flüssigkeit mit gepulverter calcinirter Soda übersättigt, abfiltrirt und alsdann Benzoylchlorid portionenweise zugesetzt. Aus 400 g Benzoylchlorid wurden etwa 180 g Dibenzhydroxamsäure, die Hälfte der berechneten Menge, gewonnen. Benzhydroxamsäure bildet sich bei diesem Procefs nicht in namhaften Mengen. Die reine *Benzhydroxamsäure* krystallisirt aus warmer wässeriger Lösung oder beim Verdunsten alkohol-ätherischer Lösungen in farblosen rhombischen Blättchen oder Tafeln. Sie löst sich in $44^1/_2$ Th. Wasser von 6^0, erheblich viel leichter in mäfsig erwärmtem Wasser, sehr leicht in Alkohol, wenig in absolutem Aether, kaum in Schwefelkohlenstoff und nicht in Benzol. Sie reagirt sauer, schmilzt bei 124 bis 125^0 und zersetzt sich bei höherer Temperatur plötzlich und stürmisch. Beim Erwärmen mit verdünnten Säuren spaltet sie sich leicht in Benzoësäure und Hydroxylaminsalz. Obgleich sie eine einbasische Säure ist, bildet sie doch namentlich mit den Alkalien saure Salze. Das *saure Kaliumsalz* $NH(C_7H_5\Theta)\Theta K + NH_2(C_7H_5\Theta)\Theta$ krystallisirt aus Wasser in flachen zugespitzten Prismen oder rhombischen Blättchen, die sich ziemlich leicht in kaltem Wasser, kaum in Alkohol lösen und sich beim Erhitzen unter Feuererscheinung zersetzen. Das *saure Natriumsalz* $NH(C_7H_5\Theta)\Theta Na + NH_2(C_7H_5\Theta)\Theta + 3\,H_2\Theta$ löst sich leichter als das Kaliumsalz in kaltem Wasser, wenig in Alkohol und krystallisirt beim Erkalten warm gesättigter Lösungen in linealförmigen Blättchen, beim freiwilligen Verdunsten in grofsen langgestreckten Tafeln, die an trockener Luft sehr leicht verwittern. Das *saure Baryum-*

Benzoylderivate des Hydroxylamins.

salz $[NH(C_7H_5O)O]_2Ba + 2NH_2(C_7H_5O)O$ wurde in kleinen Prismen zufällig erhalten bei der Abscheidung der Benzhydroxamsäure aus ihrem neutralen Baryumsalz. In Wasser ist es kaum löslich. Das *neutrale Baryumsalz* $[NH(C_7H_5O)O]_2Ba$ wird in mikroskopischen Nadeln erhalten bei Zusatz von Chlorbaryum zu einer mit Ammoniak versetzten Lösung des sauren Kaliumsalzes. Das *Calciumsalz* $[NH(C_7H_5O)O]_2Ca$ ist ein amorpher, der gefällten Thonerde ähnlicher Niederschlag. Das *Zinksalz* $[NH(C_7H_5O)O]_2Zn$ ist ein aus mikroskopischen Prismen bestehender Niederschlag. Sowohl die freie Benzhydroxamsäure, als ihre Alkalisalze geben mit Eisenchlorid einen dunkelrothen Niederschlag, der sich im Ueberschufs des Eisenchlorids mit intensiv dunkel kirschrother Farbe auflöst. — Die *Dibenzhydroxamsäure* $NH(C_7H_5O)_2O$ krystallisirt aus heifs gesättigten Lösungen beim Erkalten in Nadeln oder Prismen, beim freiwilligen Verdunsten alkoholischer Lösungen in glänzenden rhombischen Krystallen. Sie löst sich kaum in Wasser, ziemlich schwer in kaltem, leichter in heifsem Alkohol, sehr wenig in Aether, kaum in Schwefelkohlenstoff, nicht in Benzol. Sie reagirt sauer, schmilzt bei 145 bis 146° und zersetzt sich in höherer Temperatur unter Entwickelung eines die Augen heftig reizenden Dampfes. Unter den mannigfachen Producten der trockenen Destillation sind reichliche Quantitäten von Benzanilid enthalten. Alkoholische Lösungen der Säure spalten sich beim Erwärmen mit Salzsäure leicht in Benzoësäure und Hydroxylaminsalz. In alkalischen Flüssigkeiten tritt dagegen leicht Zersetzung in Benzoësäure und Benzhydroxamsäure ein. Mit Barytwasser erhält man eine Abscheidung von benzhydroxams. Baryum. Es kann diefs Verhalten zur Gewinnung der Benzhydroxamsäure aus Dibenzhydroxamsäure benutzt werden. Umgekehrt geht die Benzhydroxamsäure schon beim Schütteln ihrer wässerigen Lösung mit Benzoylchlorid in Dibenzhydroxamsäure über. Die letztere Säure ist einbasisch. Das *Kaliumsalz* $N(C_7H_5O)_2OK$ scheidet sich in perlmutter-

Benzoylderivate des Hydroxylamins.

glänzenden Blättchen aus, wenn man alkoholische Kalilauge zu einer Lösung der Säure in Alkohol setzt. Es zersetzt sich bei 100° stürmisch und plötzlich unter Bildung von benzoës. Salz und eines indifferenten Körpers. Die wässerige Lösung des Salzes zersetzt sich nach einiger Zeit, indem sich Benzoësäure und ein noch nicht näher untersuchter unlöslicher Körper bildet. Das *Natriumsalz* $N(C_7H_5O)_2ONa$ ist etwas löslicher in Alkohol als das Kaliumsalz und bildet kleine Krystalle, die unter dem Mikroskop als übereinander gelagerte flache Prismen erscheinen. Das *Bleisalz* $[N(C_6H_7O_5)_2O]_2Pb$ fällt als weifser Niederschlag beim Vermischen der Lösung des Kaliumsalzes mit einem löslichen Bleisalze aus. Das *Silbersalz* $N(C_7H_5O)_2OAg$ ist ein unlöslicher weifser Niederschlag. Die Dibenzhydroxamsäure unterscheidet sich hauptsächlich von der Benzhydroxamsäure dadurch, dafs ihre Salze mit den alkalischen Erdmetallen löslich sind; auch wird sie durch Eisenchlorid nicht gefärbt. — *Tribenzhydroxylamin* $N(C_7H_5O)_3O$ wurde neben anderen Producten bei Einwirkung von Benzoylchlorid, das in einem bei 110° siedenden Kohlenwasserstoff gelöst war, auf salzs. Hydroxylamin erhalten. Es bildet sich beim Erwärmen des dibenzhydroxams. Kaliums mit Benzoylchlorid auf dem Wasserbad. Die Reactionsmasse wird durch Aether von überschüssigem Benzoylchlorid, durch Wasser vom entstandenen Chlorkalium befreit und durch Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol gereinigt. Das Tribenzhydroxylamin krystallisirt beim Erkalten der Lösung in Aggregaten von nadelförmigen Krystallen, beim Verdunsten derselben in glattflächigen Krystallen von nur geringer Gröfse. Es ist unlöslich in Wasser, Aether, Benzol, schwer löslich in kaltem Alkohol. Es schmilzt bei 141 bis 142° und zersetzt sich bei etwa 190°. Eine alkoholische Lösung von Tribenzhydroxylamin wird durch alkoholische Kalilauge in benzoës. und dibenzhydroxams. Salz zersetzt. Nach der Theorie sind 5 Benzoylsubstitutionsproducte des Hydroxylamins möglich : ein Tribenzhydroxylamin, zwei Dibenzhydroxylamine und zwei Monobenzhydro-

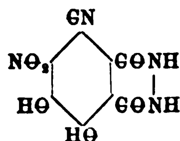
xylamine. Welchen von den möglichen Isomeren die Dibenzhydroxam- und die Benzhydroxamsäure entspricht, läfst sich endgültig noch nicht entscheiden. — C. Klein (1) hat die Benzhydroxamsäure und die Dibenzhydroxamsäure krystallographisch untersucht. Die *Benzhydroxamsäure* krystallisirt rhombisch. Axenverhältnifs : a : b : c (Hauptaxe) = 0·325563 : 1 : 0.321707. Comb : $\infty P . \infty\breve{P}\infty . \breve{P}\infty . \bar{P}\infty$. Es ist der Winkel von : $\infty P : \infty P = 143^{0}56'$; $\infty P : \infty\breve{P}\infty = 108^{0}4'$; $\breve{P}\infty : \breve{P}\infty = 144^{0}20'$; $\breve{P}\infty : \infty\breve{P}\infty = 107^{0}45'$; $\breve{P}\infty : \infty P = 95^{0}30'$. Die Flächen sind meist nicht gut ausgebildet. Die Krystalle sind vollkommen spaltbar nach $\infty\breve{P}\infty$. — Die *Dibenzhydroxamsäure* krystallisirt rhombisch. Axenverhältnifs. a : b : c (Hauptaxe) 0·671972 : 1 : 0·319461. Comb : $0P . \infty\bar{P}\infty . \infty\breve{P}\infty . \infty P . \breve{P}\infty . 2\breve{P}\infty . \bar{P}\infty . 2\bar{P}\infty$. Es ist der Winkel von : $\infty P : \infty P = 112^{0}12'$; $\breve{P}\infty : \breve{P}\infty = 144^{0}34'$; $\infty P : \infty\bar{P}\infty = 146^{0}5'$; $\breve{P}\infty : 0P = 162^{0}17'$; $\breve{P}\infty : 2\breve{P}\infty = 165^{0}6'$; $2\breve{P}\infty : 0P = 147^{0}26'$; $2\breve{P}\infty : \infty\breve{P}\infty = 122^{0}30'$; $\bar{P}\infty : 0P = 154^{0}36'$; $\bar{P}\infty : \infty\bar{P}\infty = 115^{0}25'$; $\bar{P}\infty : 2\bar{P}\infty = 161^{0}50'$; $2P\infty : 2\bar{P}\infty = 92^{0}54'$; $2\bar{P}\infty : 0P = 136^{0}30'$. Die Flächen sind meist sehr glänzend. Die Krystalle spalten sehr gut nach ∞P.

Benzoylderivate des Hydroxylamins.

J. Schreder (2) erhielt durch Einwirkung von Cyankalium auf Trinitroresorcinkalium (styphnins. Kalium) das Kaliumsalz einer von Ihm als Resorcin-Indophan bezeichneten Verbindung $C_9H_4N_4O_6$ (3). Zur Darstellung

Resorcin-Indophan.

(1) Ann. Chem. Pharm. **161**, 363. — (2) Ann. Chem. Pharm. **162**, 297. — (3) Läfst man 1 Th. Trinitroresorcin auf 2 Th. Cyankalium in wässeriger Lösung einwirken, so erhält man nur eine dunkelrothbraune Flüssigkeit, die erst beim Eindampfen einen braunen fast unkrystallinischen Schlamm absetzt, aus dem keine reine Verbindung erhalten werden konnte. — Schreder vermuthet, dafs dem Resorcin-Indophan die Constitutionsformel :



zukommt.

Resorcin-Indophan. desselben trägt man in eine 70 bis 80° warme Lösung von 100 g Trinitroresorcinkalium $C_6H(NO_2)_3(OK)_2$ in 1 l Wasser eine 40 bis 50° warme Lösung von 20 g Cyankalium in 100 cbcm Wasser nach und nach ein. Nach 10 bis 15 Minuten langem Erhitzen wird schnell durch Leinwand filtrirt, das Ausgeschiedene mit kaltem Wasser ausgewaschen, bis dieses eine rein grüne Farbe zu zeigen beginnt, und darauf abgeprefst. Das Filtrat enthält viel salpetrigs. Kalium. Auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zu der warmen concentrirten dunkelgrünen Lösung dieses Kaliumsalzes scheidet sich beim Erkalten das rohe Resorcinindophan in feinen Nädelchen aus. Zur weiteren Reinigung löst man die abgeprefste Krystallmasse in siedendem Wasser wieder auf und versetzt die filtrirte Lösung mit concentrirter Salzsäure, wodurch das Resorcinindophan, das aus Wasser nicht umkrystallisirt werden kann, wieder ausfällt. Es bildet kleine bronceartig glänzende Nädelchen, die unter dem Mikroskop sehr reine Formen zeigen. Sie sind wasserfrei und nehmen beim Reiben Kupferglanz an. Es löst sich schon in kaltem Wasser leicht mit rein blauvioletter Farbe, ist unlöslich in Alkohol und Aether und wird von concentrirter heifser Essigsäure nicht unbeträchtlich gelöst. Auch in kalter concentrirter Schwefelsäure ist es ohne Zersetzung löslich und fällt beim Verdünnen mit Wasser wieder heraus. Beim Erhitzen an der Luft verbrennt es mit schwacher Verpuffung. Bei Einwirkung von Salpetersäure entsteht ein gelber Syrup, in dem sich beim Stehen Krystalle von Oxalsäure bilden. Chlorwasser entfärbt die blaue Lösung des Resorcinindophans; Aether nimmt aus der entstehenden licht weingelben Flüssigkeit ein beim Verdunsten desselben als Harz hinterbleibendes Product auf, das den stechenden Geruch des Chlorpikrins besitzt. Schmelzendes Kali zerstört die Verbindung wie es scheint vollständig. Beim Erwärmen mit Natriumamalgam entsteht sofort die unlösliche Natriumverbindung, auf welche der Wasserstoff nicht einwirkt. Auch bei Behand-

lung mit Zinn und Salzsäure entsteht nur eine schwer zu reinigende Zinnverbindung der wie es scheint gröfstentheils unveränderten Substanz. Acetylchlorid ist ohne Wirkung auf Resorcinindophan. Beim Erhitzen mit Natronkalk entweicht nur drei Viertel des Stickstoffs als Ammoniak, wonach 1 Atom Stickstoff als $N\Theta_2$ darin enthalten ist. Das in angegebener Weise dargestellte *Kaliumsalz* $\mathrm{C_9H_2K_2N_4\Theta_6 + H_2\Theta}$ bildet mikroskopische Nädelchen. Nach dem Abpressen und Trocknen bildet es eine schwarzbraune, beim Reiben Metallglanz annehmende Masse. Es ist in kaltem Wasser schwer löslich, löst sich aber in siedendem vollkommen mit der rein grünen Farbe der mangans. Alkalien. Aus Wasser kann es nicht umkrystallisirt werden, denn die heifse concentrirte Lösung erstarrt beim Erkalten gallertartig. Versetzt man mit Potaschelösung, so fällt die Verbindung in der früheren Form wieder aus. In Weingeist ist es ganz unlöslich. Durch Versetzen einer Lösung von reinem Resorcinindophan mit einer Lösung von kohlens. Kalium erhält man es als dunkeln flockigen amorphen Niederschlag, der nach dem Auswaschen mit Wasser, das eine Spur Alkali enthält, zu einer dunklen harten Masse mit grünem Metallglanz eintrocknet. Das Krystallwasser entweicht erst bei einer Temperatur, bei der sich das Salz explosiv zersetzt. Die *Natriumverbindung* $\mathrm{C_9H_2Na_2N_4\Theta_6 + H_2\Theta}$ besitzt analoge Eigenschaften wie die Kaliumverbindung. Die *Baryumverbindung* $\mathrm{C_9H_2BaN_4\Theta_6 + H_2\Theta}$ fällt beim Versetzen der Lösung der Natriumverbindung mit Chlorbaryum als dunkler Niederschlag aus.

Resorcin-Indophan.

L. Barth (1) veröffentlichte eine vorläufige Notiz über Versuche zur Synthese des Tyrosins. Er hält dasselbe für eine der Parareihe angehörende Oxyphenylamidopropionsäure und versuchte es aus der Paracumarsäure darzustellen. Die Darstellung der daraus zu erhaltenden Oxyphenylchlormilchsäure verläuft indefs nicht glatt, und die

Synthese des Tyrosins.

(1) Ann. Chem. Pharm. 163, 296.

Auswechselung des Chlors in der aus der letzteren zu erhaltenden Oxyphenylchlorpropionsäure gegen den Ammoniakrest scheint nicht leicht zu gelingen. Indeſs wurden als Endproduct Krystalle erhalten, die ihren Eigenschaften nach Tyrosin sein konnten und die Piria'sche Tyrosinreaction (1) in deutlicher Weise zeigten.

Amidocamphersäure.

Durch Erhitzen von Bromcamphersäureanhydrid (2) mit wässerigem Ammoniak auf 150° hat F. Wreden (3) das Amidocamphersäureanhydrid $G_{10}H_{13}(NH_2)\Theta_3$ erhalten. Beim Erkalten der Röhren krystallisirt das Anhydrid in Nadeln aus, welche dem Camphersäureanhydrid ähnlich sind. Es schmilzt bei 208°, sublimirt aber schon bei 150°. Es löst sich wenig in kaltem Alkohol, Aether, siedendem Wasser, leicht in siedendem Alkohol. Beim Behandeln mit salpetriger Säure, sowie beim Kochen mit concentrirten Alkalilösungen geht es in Oxycamphersäureanhydrid $G_{10}H_{13}(\Theta H)\Theta_3$ über. Verdünnte Alkalilösung verwandelt es beim Kochen in Amidocamphersäure $G_{10}H_{15}(NH_2)\Theta_4 + H_2\Theta$. Die Säure ist in kaltem Alkohol löslicher als ihr Anhydrid, ist schwer löslich in Aether und kochendem Wasser, krystallisirt in kleinen glänzenden Prismen und schmilzt bei 160° unter Anhydridbildung. Bei 85° verliert sie das Krystallwasser. Das *saure Calciumsalz* $[G_{10}H_{14}(NH_2)\Theta_4]_2Ga + 2H_2\Theta$ krystallisirt in leichtlöslichen durchsichtigen prismatischen Krystallen. Das neutrale Salz darzustellen gelang nicht. Das *Kupfersalz* krystallisirt aus Wasser in leichtlöslichen glänzenden blauen Nadeln. Das leichtlösliche *Cadmiumsalz* bildet irisirende Häutchen.

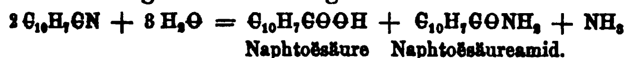
Naphtalincarboxylsäureamid.

Bei der Darstellung von Naphtoësäure nach der Methode von Merz (4) hat P. v. Rakowski (5) beim Ausziehen des Reactionsproductes mit Wasser als Rückstand einen in Alkohol schwer löslichen gelblichweiſsen Körper erhalten, der in weiſsen Nadeln sublimirte und sich an der Luft röthlich färbte. Die

(1) Jahresber. f. 1852, 698. — (2) Jahresber. f. 1871. 640. — (3) Ann. Chem. Pharm. **163**, 339; Zeitschr. Chem. 1871, 418. — (4) Jahresber. f. 1868, 642. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 318.

Naphtalincarboxylsäureamid.

Analyse stimmte zur Formel des Naphtalincarboxylsäureamids $C_{10}H_7CONH_2$. Die Bildung dieser Verbindung aus Naphtalincyanid durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge kann durch folgende Gleichung versinnlicht werden :

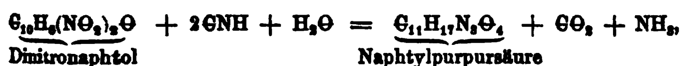


$$2\,C_{10}H_7CN + 3\,H_2O = \underset{\text{Naphtoësäure}}{C_{10}H_7COOH} + \underset{\text{Naphtoësäureamid.}}{C_{10}H_7CONH_2} + NH_3$$

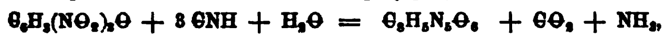
In Bezug auf Löslichkeit stimmt diese Verbindung mit dem von Hofmann (3) aus Naphtoësäurenitril mit alkoholischer Natronlauge erhaltenen Naphtoësäureamid überein. Der Schmelzpunkt dagegen wurde bei 128° gefunden (nach Hofmann bei 244°).

Naphtylpurpursäure und deren Derivate.

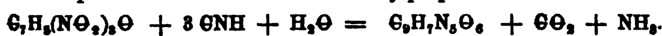
E. v. Sommaruga (1) hat die Bildung der Purpursäuren aus den nitrirten Phenolen bei Einwirkung von Cyankalium untersucht und ist zu dem Resultat gekommen, daſs die Zahl der in Wirkung tretenden Cyanwasserstoffmoleküle abhängig ist von der Anzahl der in dem Phenol vorhandenen Nitrogruppen. Folgendes ist das Schema für die dabei stattfindenden Reactionen :



$$\underset{\text{Dinitronaphtol}}{C_{10}H_6(NO_2)_2O} + 2\,CNH + H_2O = \underset{\text{Naphtylpurpursäure}}{C_{11}H_{17}N_3O_4} + CO_2 + NH_3,$$



$$\underset{\text{Trinitrophenol}}{C_6H_3(NO_2)_3O} + 3\,CNH + H_2O = \underset{\text{Phenylpurpursäure}}{C_8H_5N_5O_6} + CO_2 + NH_3,$$



$$\underset{\text{Trinitrokresol}}{C_7H_5(NO_2)_3O} + 3\,CNH + H_2O = \underset{\text{Kresylpurpursäure}}{C_9H_7N_5O_6} + CO_2 + NH_3.$$

Damit im Widerspruche scheint die Bildung der von Pfaundler und Oppenheim (2) aus Dinitrophenol erhaltenen *Metapurpursäure* zu stehen, für welche Diese die Formel $C_8H_6N_4O_4$ aufstellten. v. Sommaruga fand jedoch, daſs derselben die Formel $C_7H_5N_3O_4$ zukommt, so daſs ihre Bildung gemäſs dem oben aufgestellten Satze in folgender Weise erfolgt :



$$\underset{\text{Dinitrophenol}}{C_6H_4(NO_2)_2O} + 2\,CNH + H_2O = \underset{\text{Metapurpursäure}}{C_7H_5N_3O_4} + CO_2 + NH_3.$$

(1) Jahresber. f. 1868, 636. — (2) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 62, 127; Ann. Chem. Pharm. 157, 327; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 94. — (3) Jahresber. f. 1865, 527.

Naphtylpurpursäure und deren Derivate.

Die isomeren Mononitrophenole liefern keine den Purpursäuren analoge Verbindungen. — Die Salze der Naphtylpurpursäure geben bei der Oxydation mit Salpetersäure ein Gemenge von Mono- und Dinitronaphtol. Bei Behandlung mit Aetzkali in der Hitze entsteht aus ihnen Hemimellithsäure, Phtalsäure und Benzoësäure. Ein interessantes Umsetzungsproduct derselben ist das *Indophan*. Dasselbe entsteht bei der Bereitung der Naphtylpurpursäure aus Dinitronaphtol. Etwa 30 g Dinitronaphtol werden mit 2 l Wasser unter Eintragen von Ammoniak bis zur vollständigen Lösung erhitzt. In die heifse conc. Lösung werden 45 g gelöstes reines Cyankalium eingetröpfelt. Es bildet sich ein violetter Schlamm mit prächtig grünem Metallglanze. Derselbe ist ein Gemenge von Indophan und dessen Kaliumverbindung. Nach dem Waschen mit siedendem Wasser, das etwas kohlens. Kalium enthält, wird der Niederschlag mit verdünnter Salzsäure erhitzt und von Neuem ausgewaschen. Das reine Indophan ist von violetter Farbe und hat einen grünen Metallschimmer. Die Kalium- und Natriumverbindung desselben, erhalten durch Erhitzen mit den wässerigen Alkalilaugen, haben im trockenen Zustande grofse Aehnlichkeit mit Indigo, insbesondere auch den charakteristischen Kupferschimmer. Das Indophan ist unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Nur in conc. Schwefelsäure und in Eisessig löst es sich ziemlich leicht und bildet damit purpurrothe Lösungen, aus welchen es sich nicht krystallinisch abscheiden läfst; auch ist es nicht wie Indigo sublimirbar. Salpetersäure verwandelt es beim Erhitzen in einen braunrothen Körper, der sich in Alkalien mit braunrother Farbe löst. Durch Kalk und Eisenvitriol wird es nicht reducirt. Mit schmelzendem Kali giebt es dieselben Zersetzungsproducte, wie die Naphtylpurpursäure. Die Formel des Indophans ist $C_{22}H_{10}N_4O_4$, die der Kaliumverbindung $C_{22}H_9KN_4O_4$, der Natriumverbindung $C_{22}H_9NaN_4O_4$.

Alkaloïde. Alkaloïde gegen Zucker und Schwefelsäure.

R. Schneider (1) hat das Verhalten derjenigen Alkaloïde, welche nicht schon mit Schwefelsäure allein charakteristische Reactionen zeigen, gegen Zucker und Schwefelsäure untersucht. — *Morphin.* Wird eine kleine Menge eines innigen Gemisches von 1 Th. Morphin und 6 bis 8 Th. Zuckerpulver in einen Tropfen concent. reiner Schwefelsäure gebracht, so entsteht sofort eine schön purpurrothe Färbung, welche je nach der Menge der angewandten Substanz nach $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde in Blauviolett, dann in schmutzig Blaugrün und schliefslich in schmutzig Gelb übergeht. Die Farbenveränderung hat ihren Grund in der Anziehung von Feuchtigkeit aus der Luft. Fügt man Wasser hinzu, so treten die erwähnten Farbennüancen in derselben Reihenfolge schnell nach einander auf. Bei einer Menge von 0·0001 g Morphin hielt sich die Färbung noch $^1/_2$ Stunde, bei 0·00001 g nur etwa 10 Minuten lang. Verdünnte Lösungen von Morphin sättigt man mit Zuckerpulver und läfst am Rande des Gefäfses die Schwefelsäure zufliefsen; an der Berührungsgrenze zeigt sich alsbald eine schön rosenrothe Zone, je nach der Menge des vorhandenen Morphins von hellerem oder tieferem Farbenton. — *Codeïn.* Uebergiefst man Codeïnkrystalle mit mäfsig concentr. Zuckerlösung und versetzt mit einigen Tropfen Schwefelsäure, so umgeben sie sich mit einer purpurrothen Zone, die sich allmälig in der Flüssigkeit ausbreitet. Nach $^1/_2$ Stunde nimmt die Intensität der Farbe ab und geht durch schmutziges Blauviolett in Gelblichbraun über. In gleicher Weise erhält man die Reaction, wenn concentr. Zuckerlösung zu Codeïn gegeben wird, welches in Schwefelsäure vertheilt ist. — Wird *Aconitin* in geringer Menge in einem Tropfen concentr. Zuckerlösung vertheilt, so entsteht auf Zusatz von Schwefelsäure ebenfalls eine rosenrothe Zone, deren Farbe ziemlich schnell in schmutzig Violett und

(1) Pogg. Ann. 147, 128; J. pr. Chem. [2] 6, 455.

Alkaloïde gegen Zucker und Schwefelsäure.

Braun übergeht. Da die drei genannten Alkaloïde nach bekannten Methoden leicht von einander zu trennen sind, so kann die angeführte Reaction wohl als gutes Erkennungsmittel dienen. — Behandelt man *Delphinin* in eben beschriebener Weise, so entsteht ein gelber, bald gelbbraun werdender Fleck, der, wenn man ein Tröpfchen Wasser einfallen läfst, sich grün färbt. — *Chelerythrin* giebt bei gleicher Behandlung eine wenig beständige, schmutzig blauviolette Färbung. — Wird *Chelidonin* in derselben Weise behandelt, so tritt eine rothviolette Färbung auf, die bei Anwesenheit von gröfseren Mengen des Alkaloïds anfangs blauviolett ist. Fügt man die Zuckerlösung zu dem in Schwefelsäure vertheilten Chelidonin, so beobachtet man nur wenig charakteristische Bräunung. *Narcotin, Narceïn, Chinabasen, Strychnin, Brucin, Atropin, Colchicin, Emetin und Pikrotoxin* zeigen bei Behandlung mit Zucker und Schwefelsäure keine charakteristischen Erscheinungen.

Bromwasserstoffs. Alkaloïde.

G. Macdonald (1) giebt Vorschriften über die Bereitung der bromwasserstoffs. Salze von Chinin, Morphin und Strychnin vermittelst doppelter Umsetzung der Sulfate der genannten Alkaloïde und Brombaryum.

Cyanwasserstoffs. Alkaloïde.

F. A. Flückiger (2) hat die vorhandenen Angaben über Verbindungen der Alkaloïde mit Cyanwasserstoffsäure controlirt und gefunden, dafs das *Hydrocyanberberin* von Henry (3) nicht existirt. Er fand nämlich in dem durch Cyankalium in wässeriger Lösung des salz. Salzes von Berberin entstehenden Niederschlage kein Cyan; ebenso wurde durch Einleiten von Blausäure in Wasser, welches frisch gefälltes Berberin suspendirt enthielt, kein Hydrocyanberberin erhalten. Aus *Chinin-* und *Strychninlösungen* fällt Cyankalium die betreffenden Alkaloïde. In einer Lösung von essigs. *Morphin* bewirkt Cyankalium einen

(1) Pharm. J. Trans. [3] 8, 406. — (2) N. Jahrb. Pharm. 18, 188. — (3) Jahresber. f. 1859, 400.

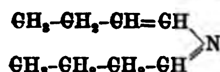
Niederschlag, der sich als cyanfrei erweist. In einer alkalischen Lösung von Morphin bewirkt die geringste Menge Blausäure einen Niederschlag, der aber aus Morphin besteht. Das entstandene Cyankalium führt wie die alkalischen Carbonate die Abscheidung des Morphins aus neutraler oder alkalischer Lösung herbei. Auf eine alkoholische Lösung von Morphin wirkt Blausäure gar nicht ein.

Seinem (1) Berichte über die synthetische Darstellung des Coniins fügt H. Schiff (2) noch folgende weitere Beobachtungen hinzu. Die Trennung mittelst Platinchlorid bei der Verarbeitung der gebildeten Butyraldine wurde durch folgende Methode ersetzt. Nach Entfernung des Weingeistes, des Ammoniaks und des nicht angegriffenen Butyraldehyds durch Destillation wurde der braune syrupöse Rückstand einen Tag lang auf 130 bis 150° erhitzt und wurden alsdann die flüchtigen Antheile durch Destillation im Wasserdampfstrom entfernt. Der harzige Rückstand wurde auf's neue im geschlossenen Gefäfs auf 200° erhitzt und lieferte dann bei der Destillation mit Wasserdampf ein Oel, aus welchem die basischen Bestandtheile durch Salzsäure abgetrennt wurden. Nach Fällung mit Kalihydrat erhielt man durch öftere fractionirte Destillation in einer Wasserstoffatmosphäre eine zwischen 166 und 170° übergehende Portion, welche die Zusammensetzung des Coniins zeigte. Das spec. Gew. der künstlichen Base ist 0·893 bis 0·899 bei 15°. Sie besitzt etwas geringere Löslichkeit in Wasser und einen etwas gröfseren Ausdehnungscoëfficienten als die natürliche Base. Schiff schlägt den Namen *Paraconiin* für die künstliche Base vor. Das Verhalten des Paraconiins gegen Oenanthol, wobei keine Wasserabscheidung erfolgt, und gegen Aethyljodid, wobei das Jodid einer Ammoniumbase entsteht, deren Oxydhydrat eine stark alkalische, bittere, leicht zersetzbare Flüssigkeit

Synthese des Coniins.

(1) Jahresber. f. 1870, 817. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 42.

darstellt, charakterisirt das Paraconiin als eine tertiäre Aminbase, für welche Schiff die Formel :



aufstellt. Der oberhalb 200° siedende Antheil der flüchtigen Basen enthält die vom Tetrabutyraldin $G_{16}H_{29}N\Theta$ sich ableitende Base $G_{16}H_{27}N$, welche sich auch unter Austritt von Ammoniak bei der Destillation des Paraconiins bildet.

Nicotinsäure. H. Weidel (1) hat die Säure, welche bei der Oxydation des Nicotins mit Salpetersäure entsteht, einem sehr eingehenden Studium unterworfen und gefunden, daſs dieselbe mit der von Huber (2) durch Oxydation des Nicotins mit Chromsäure dargestellten *Pyridincarbonsäure* identisch ist, daſs ihr jedoch nicht die von Huber dafür gegebene Formel $G_6H_5N\Theta_2$, sondern die Formel $G_{10}H_8N_2\Theta_3$ zukommt. Weidel nennt diese Säure Nicotinsäure. Zur Darstellung derselben tröpfelt man vorsichtig 1 Th. Nicotin in 25 Th. rauchende abgekühlte Salpetersäure ein. Nach dem Eintragen wird das Gemisch allmälig auf 20 bis 25° erwärmt. Es findet eine lebhafte Reaction statt unter starker Entwickelung rother Dämpfe, nach deren Beendigung das Ganze zur dünnen Syrupconsistenz eingedampft wird. Es beginnt alsdann eine Ausscheidung körniger Krystalle, welche die Flüssigkeit breiartig erfüllen. Die rohe, fast farblose Krystallmasse kann nach Absaugung der Mutterlauge, die bei erneuerter Behandlung mit Salpetersäure noch weitere Mengen liefert, durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser leicht rein erhalten werden. Die so erhaltenen Krystalle stellen eine Verbindung der Nicotinsäure mit Salpetersäure dar. Aus der mit Ammoniak warm gesättigten Lösung fällt salpeters. Silber einen

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 68, 231; Ann. Chem. Pharm. 165, 328. — (2) Jahresber. f. 1867, 516.

weifsen Niederschlag, den man nach dem Auspressen mit Wasser zerreibt, in einer gröfseren Menge desselben suspendirt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die vom Schwefelsilber abfiltrirte Flüssigkeit läfst beim Eindampfen concentrisch gruppirte Krystallbüschel der reinen Nicotinsäure $C_{10}H_8N_2O_3$ anschiefsen. Dieselbe besitzt stark und rein sauren Geschmack, ist wenig in kaltem, leicht in siedendem Wasser und Alkohol, gar nicht in Aether löslich. Beim Erhitzen schmilzt sie und ist vollständig sublimirbar. Sie zersetzt die kohlens. Salze. In ihren Lösungen entsteht nur durch Silbersolution eine weifse Fällung. Andere Metallsalze bewirken Niederschläge nur in der mit Ammoniak gesättigten Lösung der Säure. Die Verbindungen der Nicotinsäure sind, wenn man die obige Formel zu Grunde legt, insofern ganz ungewöhnlich, als sie meistens das Verhältnifs von zwei Molekülen Nicotinsäure zu drei Molekülen der damit vereinigten Säuren, Basen oder Salze aufweisen. Die *Salpetersäureverbindung* $2(C_{10}H_8N_2O_3) + 3HNO_3 + 3^1/_2 H_2O$ entsteht beim Auflösen der Nicotinsäure in warmer Salpetersäure von gewöhnlicher Concentration und krystallisirt beim Erkalten der Lösung in farblosen Blättern oder kurzen Prismen. Warme conc. Salzsäure löst Nicotinsäure und liefert leicht die *Salzsäureverbindung* $2(C_{10}H_8N_2O_3) + 3HCl$, je nach der Concentration als sandiges Krystallpulver oder als regelmäfsig ausgebildete Prismen. Die *Bromwasserstoffverbindung* $2(C_{10}H_8N_2O_3) + 3HBr$ entsteht wie die vorige und besitzt gleiche Eigenschaften. Die *Schwefelsäureverbindung* wird aus einer Lösung von Nicotinsäure in Schwefelsäure durch Weingeist in farblosen Krystallen gefällt und ist aufserordentlich löslich in Wasser. Das *salzs. Platindoppelsalz* $4(C_{10}H_8N_2O_3) + 6HCl + 3PtCl_4 + 8H_2O$ entsteht auf Zusatz einer concentrirten Lösung von Platinchlorid zu der Lösung von Nicotinsäure in Salzsäure. In dieser Lösung bilden sich nach einiger Zeit grofse, sehr gut ausgebildete orangerothe Krystalle, welche nach Mes- Nicotinsäure.

Nicotinsäure. sungen von Ditscheiner dem monoklinen System angehören. Axenverhältnifs : a (Klinodiag.) : b (Orthodiag.) : c = 1·6233 : 1 : 1·8251. Neigung von a : c = 73°55′. Comb. : ∞P . (∞P∞) . 0P . + P . — P. Es ist der Winkel von 0P : (∞P∞) = 73°55′; (∞P∞) : ∞P′ = 122°40′; P′ : 0P = 108°40′. Die *erste Silberverbindung* $2\,(C_{10}H_7AgN_2\Theta_3) + 3\,AgN\Theta_3$ wird als undeutlich krystallinischer Niederschlag durch salpeters. Silber aus der sauren Lösung der Nicotinsäure gefällt. Er ist lichtbeständig. Eine *zweite Silberverbindung* $2\,(C_{10}H_7AgN_2\Theta_3) + 3\,Ag_2\Theta$ entsteht, wenn die mit Ammoniak gesättigte Nicotinsäurelösung mit salpeters. Silber versetzt wird, und stellt einen voluminösen, in Wasser sehr schwer löslichen Niederschlag dar. Die *Calciumverbindung* $2\,(C_{10}H_7CaN_2\Theta_3) + 3\,(C_{10}H_6CaN_2\Theta_3) + 19\,H_2\Theta$ entsteht durch Sättigung einer Nicotinsäurelösung mit Kalkmilch, oder durch Vermischen einer durch Ammoniak gesättigten Nicotinsäurelösung mit einer conc. Chlorcalciumlösung. Aus concentr. Lösungen bilden sich kleine farblose schiefe Prismen, aus angemessen verdünnten bis $^1/_2$ Zoll grofse Krystalle, welche nach Messungen von Ditscheiner dem monoklinen System angehören. Comb. : ∞P . — P. Es ist der Winkel von ∞′P : ∞P′ = 107°10′; ∞P′ : — ′P = 97°5′; ∞′P : — ′P = 129°50′; — ′P : — P, = 120°20′. Die ziemlich stark glänzenden Flächen sind stark gestreift und trübten sich während der Winkelmessung, so dafs die gegebenen Winkelwerthe in ihren einzelnen Ablesungen um $^1/_2$ bis 1 Grad differirten. Die Verbindungen mit Baryum, Kalium, Natrium krystallisiren weniger gut. Die Formel $C_6H_5N\Theta_2$ der Pyridincarbonsäure Huber's zeigt nur im Stickstoffgehalt wesentliche Differenz gegen die der Nicotinsäure. Auch erklärt die oben angegebene Formel einfacher die fast ganz glatte Bildungsweise der Säure aus Nicotin :



$$C_{10}H_{14}N_2 + \Theta_6 = C_{10}H_8N_2\Theta_3 + 3\,H_2\Theta.$$

Bei der Destillation der Nicotinsäure mit Aetzkali erhält man *Pyridin* C_5H_5N als trübes öliges Destillat. Man

reinigt es durch Destillation mit Wasserdämpfen, scheidet es aus dem Destillat durch starke Alkalilauge ab und trocknet mit Kali. Es geht dann vollständig farblos bei 115 bis 122° über. Erhitzt man Nicotinsäure mit überschüssigem Brom und Wasser in geschlossenen Röhren einige Stunden auf 120°, so scheidet sich Bromoform aus. Die davon abgegossene wässerige Lösung liefert beim Eindampfen bromwasserstoffs. Pyridin. Die Zersetzung der Nicotinsäure durch Brom bei Gegenwart von Wasser erfolgt demnach etwa nach folgender Gleichung : Nicotinsäure.



$$C_{10}H_8N_2O_3 + H_2O + 11\,Br = C_5H_5N, HBr + 3\,CHBr_3 + 2\,CO_2 + N + HBr.$$

Jodwasserstoffsäure wirkt auf Nicotinsäure nicht zersetzend ein.

A. Wright (1) hat Seine (2) früheren Untersuchungen über die Opiumalkaloïde fortgesetzt. In gleicher Weise wie auf Codeïn liefs er Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf Morphin einwirken. Er erhielt unabhängig von der Temperatur nur das eine Endproduct der Formel $4\,X + 6\,HJ - 2\,H_2O = C_{68}H_{82}J_2N_4O_{10}, 4\,HJ$ (2). Durch Behandlung mit siedendem Wasser lieferte dieses Product den Körper $C_{68}H_{81}JN_4O_{10}, 4\,HJ$, welcher auch als Derivat der Codeïnreihe früher erwähnt ist. Beim Kochen mit einem Ueberschufs von Wasser verliert die letztgenannte Verbindung abermals HJ, indem ein Körper von der Formel $C_{136}H_{161}JN_8O_{20}, 8\,HJ$ entsteht, von welchem nachgewiesen wurde, dafs er kein Gemenge, sondern ein einfacher Körper ist. Die Entstehung dieses Productes veranlafst Wright, die Verdoppelung der Formel des Morphins und Codeïns als wahrscheinlich hinzustellen. Die Einwirkung der Wasserstoffsäuren auf Morphin und Codeïn verläuft nicht in vollständig analoger Weise. HCl liefert Derivate, deren Morphin und Codeïn.

(1) Lond. R. Soc. Proc. **20**, 8, 203, 278: Chem. News **25**, 162, 185, 193; Pharm. J. Trans. [3] **2**, 203; Chem. Soc. Journ. **25**, 150, 540, 652. — (2) Jahresber. f. 1871, 777.

Morphin und Codeïn. Formel das einfache Mol. enthält, HBr liefert neben Derivaten des einfachen Mol. auch solche, welche einer polymeren Formel entsprechen, HJ endlich liefert nur Derivate von polymeren Formeln. Das Codeïn erscheint als ein Methyläther des Morphins. Die relative Constitution der beiden Körper kann durch die Formeln $C_{17}H_{17}NO\begin{cases}OH\\OCH_3\end{cases}$ und $C_{17}H_{17}NO\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$ ausgedrückt werden. Dem *Apomorphin* käme die Formel $C_{17}H_{17}NO\{O''$ zu. Um die Polymeren des Codeïns ohne Veränderung durch secundäre Reactionen zu erhalten, wurde die Einwirkung von Phosphorsäure auf dasselbe untersucht. Wird Phosphorsäure mit einer wässerigen Lösung von Codeïn über 200° erhitzt, so entsteht amorphes, in Aether lösliches, krystallisirbare Salze bildendes *Dicodeïn* $C_{72}H_{84}N_4O_{12}$ und *Tetracodeïn* $C_{144}H_{168}N_8O_{24}$. Bei der Behandlung von Morphin mit Phosphorsäure entstehen Producte, welche sich von Dimorphin und Tetramorphin durch Abzug der Elemente des Wassers ableiten. Das Apomorphin ist zu betrachten als *Tetraapodimorphin*. Eine bei dieser Reaction gebildete Base von der Formel $C_{136}H_{148}N_8O_{22}$ ist *Diapotetramorphin*.

Apomorphin. Liebert (1) hat das nach der Methode von Matthiessen (2) dargestellte Apomorphin auf seine Eigenschaften näher geprüft. Dasselbe stellt ein graues amorphes Pulver dar, welches einen Stich ins Grünliche besitzt und mitunter mikroskopische Krystalle eingeschlossen enthält. Die farblose Lösung desselben in Wasser wird nach Verlauf weniger Stunden smaragdgrün. Eine alkoholische Lösung setzt Krystalle ab, die sehr schnell grün werden. Mit concentrirter Salpetersäure erhält man eine blutrothe Färbung, die beim Erwärmen stärker hervortritt. Salzsäure bewirkt eine braunrothe, concentrirte Schwefelsäure eine

(1) Monit. scientif. [3] 2, 620. — (2) Jahresber. f. 1869, 723.

Apomorphin.

rosenrothe Färbung, die allmälig verschwindet. Durch caustische Alkalien wird die Lösung des salzs. Apomorphins braungrün gefärbt. Der durch Fällung mit Platinchlorid erhaltene Niederschlag zersetzt sich in der Wärme, indem die darüberstehende Flüssigkeit carminroth gefärbt wird. Bei der Darstellung des Apomorphins aus dem Morphin empfiehlt Liebert, Salzsäure von 25 Proc. Gehalt anzuwenden, da durch stärkere Säure das entstandene Salz des Apomorphins theilweise zersetzt wird. Bei der Fällung der salzs. Lösung durch doppelt-kohlens. Natrium bleibt etwas Apomorphin in der mit Kohlensäure gesättigten Flüssigkeit in Lösung und scheidet sich allmälig daraus ab. Der erhaltene Niederschlag wird gut getrocknet und mit wasserfreiem Aether behandelt. Schüttelt man die ätherische Lösung mit Salzsäure, so bildet sich an den Wänden des Gefäfses eine amorphe Abscheidung von salzs. Apomorphin. Krystallisirt kann man das letztere nur erhalten, wenn man die von der amorphen Ausscheidung getrennte ätherische Flüssigkeit verdunsten läfst. Beim Verdunsten einer concentrirten alkoholischen Lösung des salzs. Salzes erhält man farblose Krystalle, welchen eine braune Masse beigemischt ist. Die Ausbeute an Apomorphin beträgt nur etwa 5 Proc. vom angewandten Morphin.

Narceïn.

Als Ursache der verschiedenen Löslichkeit des salzs. Narceïns hat A. Petit (1) die Verschiedenheit des Säuregehaltes von einzelnen Präparaten erkannt. Wird eine Lösung von salzs. Narceïn bei Gegenwart von überschüssiger Salzsäure zur Trockne verdampft, so hinterbleibt ein Product, das um so weniger Salzsäure enthält, je länger das Abdampfen gedauert hat. Das neutrale Salz N, HCl + 5 HO erhält man durch Lösen von Narceïn in der genügenden Quantität Salzsäure, Eindampfen der Lösung bis zur mäfsigen Concentration und Stehenlassen. Es

(1) Bull. soc. chim. [2] **13**, 534.

Narceïn. krystallisirt in weifsen schiefen Prismen, welche dick wie Morphinkrystalle und durchaus verschieden von den feinen linearen Krystallen des Narceïns sind. Nach dem Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur verlieren sie $^1/_{10}$ ihres Gewichts bei 100°. An Stelle der beschriebenen Krystalle bilden sich bisweilen feine Nadeln, welche die ganze Flüssigkeit erfüllen; doch gehen dieselben schon beim Schütteln in die dicken prismatischen Krystalle über. Nimmt man weniger Salzsäure und läfst durch Abkühlung der Lösung krystallisiren, so erhält man feine Nadeln von der Formel 5 N, HCl. Löst man 1 g Narceïn in der Wärme in einer Mischung von 30 g Wasser und 70 g einer 0·3 procentigen Salzsäure, so erhält man beim Erkalten der Lösung 0·26 g des erwähnten Salzes. Bei Anwendung von 30 g der verdünnten Säure und 70 g Wasser auf 1 g Narceïn wurden 0·42 g Krystalle von der Formel 10 N, HCl erhalten. Sowohl das Salz N, HCl + 5 HO als auch das Salz 5 N, HCl wird durch einen Ueberschufs von Wasser zersetzt und hinterläfst beim Verdampfen der Lösung die Verbindung 10 N, HCl. Folgendes sind die Löslichkeitsverhältnisse bei gewöhnlicher Temperatur:

Narceïn	ist	löslich	in	769 Th.	Wasser.
N, HCl	„	„	„	277 „	„
N, 2 HCl	„	„	„	150 „	„
N, 3 HCl	„	„	„	130 „	„
N, 4 HCl	„	„	„	50 „	„

Auch Kalilauge löst das Narceïn. Ammoniak löst es leicht und hinterläfst dasselbe beim Verdampfen in aufserordentlich feinen Krystallen.

Cinchonin. A. C. Oudemans (1) nimmt als Grund der verschiedenen Angaben über die Löslichkeit von Alkaloïden in gewissen Lösungsmitteln hauptsächlich die häufige Verunreinigung der letzteren mit fremden Substanzen an. Wie

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1872, 287.

erheblich modificirend auf die Löslichkeit der erwähnte Umstand einwirken kann, geht aus einer Versuchsreihe, die Löslichkeit von Cinchonin in absolutem Alkohol, in Chloroform und in Mischungen beider von bekanntem Verhältnifs betreffend, deutlich hervor. Die Resultate sind in einer Tabelle zusammengestellt, und das Gesetz, nach welchem die Löslichkeit von der Zusammensetzung des Lösungsmittels abhängt, ist durch eine der Abhandlung beigegebene graphische Darstellung veranschaulicht.

In der Rinde der in Britisch-Indien cultivirten Cinchona succirubra hat O. Hesse (1) neben Chinidin und Chinin ein neues Alkaloïd gefunden, welches Er Chinamin nennt. Dasselbe krystallisirt in äufserst zarten, asbestartigen, weifsen wasserfreien Prismen, löst sich besonders in der Wärme leicht in Aether, Alkohol und Petroleumäther, aus welchen Lösungen es beim Erkalten sich in der oben bezeichneten Form wieder abscheidet. Es ist unlöslich in Wasser, Kalilauge und Ammoniak. Durch letztere wird es aus seinen Salzlösungen in Form zarter Prismen abgeschieden, nachdem anfangs die Lösung sich milchig getrübt hat. Die alkoholische Lösung des Chinamins reagirt alkalisch und neutralisirt verdünnte Schwefel- und Salzsäure. Das salzs. Salz ist amorph. Das neutrale Sulfat krystallisirt schwierig in sechsseitigen Blättchen oder kurzen Prismen. Beide Salze sind sehr leicht löslich in Wasser. Das Platinsalz ist ein gelber amorpher Niederschlag, der in Wasser äufserst leicht löslich ist. Goldchlorid erzeugt in der Lösung des salzs. Salzes einen gelblichweifsen amorphen Niederschlag, der sich unter Abscheidung von Gold alsbald purpurroth färbt, während die darüberstehende Lösung eine gleiche Farbe annimmt. Chinamin.

(1) Arch. Pharm. [2] **150**, 203; N. Jahrb. Pharm. **38**, 87; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. **21**, 409; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 265.

Durch Chlor und Ammoniak konnte keine Grünfärbung erhalten werden. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Chinamin farblos, beim Erwärmen färbt es dieselbe gelb bis braun. In Salpetersäure löst es sich mit gelber, später orangeroth werdender Farbe, die endlich verblafst. Es schmilzt bei 172° und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Dauert die Erhitzung längere Zeit, so wird das Alkaloïd braun und amorph. Der Geschmak der Chinaminsalze ist ziemlich bitter, während die freie Base für sich kaum bitter schmeckt.

Chinicin und Cinchonicin.

D. Howard (1) hat gefunden, dafs das von Ihm (2) früher aus der Chinarinde dargestellte neue Alkaloïd identisch ist mit dem von Pasteur (3) durch Erhitzen von Chinin erhaltenen Chinicin. Werden Salze von Chinin oder Cinchonin in zugeschmolzenen Röhren auf höhere Temperatur erhitzt, so ist die Einwirkung eine sehr geringe. Bei einem beträchtlichen Ueberschufs von Säure erfolgt die Umwandlung zwar, aber langsamer als unter den von Pasteur gegebenen Bedingungen. Nur beim Erhitzen von schwefels. Cinchonin mit Glycerin auf die erforderliche Temperatur entsteht schwefels. Cinchonicin, während schwefels. Chinin unter denselben Umständen nicht verändert wird. Das *Chinicinplatindoppelsalz* hat die Formel $G_{20}H_{24}N_2\Theta_2 . 2HCl . PtCl_4$. Das *saure weins. Salz* $G_{20}H_{24}N_2\Theta_2 . G_4H_6\Theta_6 + 6H_2\Theta$ krystallisirt aus concentrirten Lösungen in concentrisch gruppirten Nadeln. Es schmilzt bei 100°, verliert bei allmäligem Trocknen bei 50° 4 Mol. Wasser, die beiden andern erst bei 140°. Das Cinchonicin ist löslich in Aether und scheidet sich wie das Chinicin beim Verdunsten des Aethers als eine Oelschicht ab. Das *Platindoppelsalz* hat die Zusammensetzung $G_{20}H_{24}N_2\Theta . 2HCl . PtCl_4$. Das *oxals. Salz* $2(G_{20}H_{24}N_2\Theta)$.

(1) Chem. Soc. J. [2] **10**, 101; Zeitschr. Chem. 1871, 699. — (2) Jahresber. f. 1871, 780. — (3) Jahresber. f. 1853, 473.

$C_2H_2O_4 + 7 H_2O$ verliert sein Wasser vollständig bei 100°. Das *saure weins. Salz* $C_{20}H_{24}N_2O . C_4H_6O_6 + H_2O$ krystallisirt in Krusten, welche aus kurzen Prismen bestehen und verliert sein Krystallwasser bei 120° ohne zu schmelzen. Ebenso wie das Chinicin aus Chinin identisch ist mit dem aus Chinidin, so entsteht auch aus Cinchonin und Cinchonidin dasselbe Cinchonicin, wie auch durch die Untersuchung des optischen Verhaltens der entstehenden Basen nachgewiesen wurde.

Aconitin.

Duquesnel (1) ist es gelungen, aus der Wurzel von Aconitum Napellus im Widerspruch mit früheren Angaben das Aconitin im krystallisirten Zustande zu erhalten. Man vermischt die zu halbfeinem Pulver zerriebene Aconitwurzel mit einer Lösung von Weinsäure von 1 Proc. Gehalt (auf 1000 g der Wurzel 10 g Weinsäure) und erschöpft die macerirte Masse in der Kälte mit Alkohol dreimal an aufeinander folgenden Tagen, indem man das Pulver jedesmal sorgfältig auspreſst. Die vereinigten Flüssigkeiten werden filtrirt und auf dem Wasserbad bei möglichst niedriger Temperatur und Luftabschluſs zur Entfernung des Alkohols abdestillirt. Der so erhaltene Extract wird zunächst mit Wasser behandelt, welches harzige und fette Stoffe ungelöst läſst. Die filtrirte wässerige Lösung wird zur Entfernung von Farbstoffen mit Aether geschüttelt, darauf mit überschüssigem kohlens. Kalium versetzt und mit Aether behandelt, welcher beim Verdunsten das Aconitin in isolirten Krystallen oder in krystallinischen Krusten zurückläſst. Das krystallisirte Aconitin bildet rhombische Tafeln, welche durch Abstumpfung der stumpfen Winkel mitunter einen hexagonalen Habitus annehmen. Zuweilen wird es auch in der Form von vierseitigen kleinen Prismen mit zweiflächiger Begrenzung erhalten. In der letzteren Er-

(1) Ann. chim. phys. [4] **25**, 151; Monit. scientif. [3] **2**, 477; Pharm. J. Trans. [3] **2**, 602, 623 u. 662.

Aconitin. scheinungsform liefert das Aconitin Salze, die leichter krystallisiren, besitzt aber dieselben chemischen Reactionen und physiologischen Wirkungen, wie die rhombische Modification. Die farblosen Krystalle sind wasserfrei und selbst bei 100° fast unlöslich in Wasser. Aus seinen Salzlösungen niedergeschlagen stellt das Aconitin ein weifses leichtes amorphes Pulver dar, welches bei 100° ohne sich zu verändern Hydratwasser verliert. Die Analysen führten zu der Formel $G_{27}H_{40}N\Theta_{10}$, während die von Planta (1) für das amorphe Aconitin gegebene Formel $C_{30}H_{47}N\Theta_7$ ist. Das Aconitin bietet einige bemerkenswerthe Analogieen mit den Glucosiden dar. Während es in reinem Zustande die Fehling'sche Lösung nicht merklich reducirt, findet eine sehr bemerkbare Reduction nach anhaltendem Kochen mit verdünnten Mineralsäuren statt. Bei Gegenwart eines Fermentes entwickelt es Kohlensäure. Sein Geschmack ist schwach bitter und verursacht auf der Zunge ein stechendes, prickelndes Gefühl. Bei 100 bis 140° verändert es sich nicht, nimmt jedoch eine gelbliche Farbe an, die mit der Erhöhung der Temperatur dunkler wird, über 140° schmilzt es und zersetzt sich unter theilweiser Verflüchtigung. Es ist löslich in Alkohol, Aether, Essigäther, Benzin und besonders in Chloroform, unlöslich in Glycerin und in leichten und schweren Petroleumölen. Seine Lösung in wässeriger Schwefelsäure lenkt die Polarisationsebene nach links ab. Eine durch Säure roth gefärbte Lackmuslösung wird durch Aconitin gebläut. Folgendes sind die Reactionen des krystallisirten Aconitins, welche denen des amorphen sehr nahe kommen: Salpetersäure, Lösung ohne Färbung. Phosphorsäure, Lösung, violette Färbung bei vorsichtigem Erwärmen. Alkalien fällen das Aconitin aus seinen Salzlösungen in weifsem amorphem Zustande; in einem Ueberschufs des Fällungsmittels ist es unlöslich.

(1) Jahresber. f. 1850, 434.

Tannin erzeugt eine ausgiebige weifse Fällung, welche unlöslich ist in angesäuertem Wasser, ein Verhalten, welches dasselbe als Gegengift empfiehlt. Goldchlorid und Platinchlorid geben gelblichweifse, in Wasser unlösliche, in Alkohol lösliche Fällungen. Das Winkler'sche Reagens (Doppeljodid von Quecksilber und Kalium) giebt eine weifse Fällung noch bei 0·00005 Proc. Gehalt. Jodlösung fällt kermesbraun, Rhodankalium erzeugt einen weifsen, allmälig krystallinisch werdenden Niederschlag. Das Aconitin bildet mit den Säuren wohlcharakterisirte, meistens krystallisirbare Salze. Das salpeters. Salz ist besonders bemerkenswerth durch die Leichtigkeit, mit welcher beträchtlich grofse Krystalle erhalten werden können. Jod und Brom wirken auf das Aconitin ein. Die physiologische Wirkung desselben ist energischer als die der Substanzen, welche bereits aus der Aconitwurzel dargestellt wurden, wie Napellin und Aconellin. Aconitin.

J. Lefort (1) hat aus den Blättern von Belladonna Atropin dargestellt. Er fand, dafs in den trockenen Blättern durchschnittlich mehr Atropin enthalten ist, als in dem gleichen Gewicht von Wurzeln. Die getrockneten Blätter werden mit siedendem Wasser, dem man 10 g Weinsäure auf 1 kg zugesetzt hat, ausgezogen. Die Abkochung wird abgedampft bis zum Gewicht von 200 g für jedes angewandte kg der getrockneten Blätter. Dieser Extract wird wiederholt mit starkem Alkohol bei 50° behandelt (etwa 1 l Alkohol auf 200 g) und der stark braun gefärbte alkoholische Auszug durch Abdestilliren des Alkohols zur Syrupconsistenz gebracht. Durch Schütteln mit Aether werden von diesem die färbenden Stoffe aufgenommen. Nach Entfernung des Aethers wird eine Lösung von 8 g Kalihydrat im halben Gewicht Wasser hinzugegeben und Atropin aus Blättern von Belladonna.

(1) Journal de Pharmacie et de Chimie [4] 15, 417; Pharm. J. Trans. [3] 3, 68.

alsdann zu wiederholten Malen die Lösung mit Aether erschöpft. Die vereinten ätherischen Flüssigkeiten hinterlassen nach dem Abdestilliren des Aethers einen halbfesten braungelben durchscheinenden Extract, welcher in Wasser, das mit Schwefelsäure angesäuert ist, gelöst wird. Nach Zersetzung des entstandenen Sulfats durch doppelt-kohlens. Natrium nimmt Aether das Atropin auf und hinterläfst dasselbe beim Verdunsten in Krystallen.

Hyoscyamin. G. Merck (1) berichtigt die Angaben über die Eigenschaften des Hyoscyamins. Es wird dasselbe in Form einer mehr oder weniger gefärbten weichen amorphen Masse erhalten, welche bei der Destillation im Wasserdampfstrome eine farblose, schwach ölige Flüssigkeit von dem Ansehen und dem Geruche des Coniins liefert. In Alkohol und Aether ist es leicht löslich und wird auch von Wasser ziemlich reichlich aufgenommen. An der Luft färbt es sich rasch gelb und braun, wird dickflüssiger und verbreitet einen intensiven, unangenehmen Geruch. Es reagirt stark alkalisch und neutralisirt die Säuren vollkommen. Die leicht löslichen Salze krystallisiren schwierig. Das salpeters. Salz bildet lange Nadeln. Das oxals. Salz kann in trockner krystallinischer Form erhalten werden.

Digitalin. C. A. Nativelle (2) hat das Digitalin im krystallisirten Zustande erhalten, indem Er Digitalis, statt nach der bisher üblichen Methode mit Wasser, mit Alkohol extrahirte. Die concentrirte alkoholische Lösung liefert bei dem Verdünnen mit dem dreifachen Volum Wasser einen Niederschlag, der aus Digitalin und *Digitin* besteht. Chloroform löst das Digitalin leicht und läfst das Digitin ungelöst. Das auf diese Weise erhaltene Digitalin bildet glänzende feine Nadeln, die um eine gemeinschaftliche Axe gruppirt sind und die charakteristische smaragdgrüne

(1) N. Jahrb. Pharm. **36**, 203. — (2) Monit. scientif. [3] **2**, 689; Pharm. J. Trans. [3] **2**, 865.

Färbung bei Einwirkung von Salzsäure in ausgezeichneter Weise zeigen. Die aus dem wässerigen Auszug von Digitalis erhaltene amorphe Substanz, welche bisher als Digitalin betrachtet wurde, nennt Nativelle *Digitaleïn*. Dasselbe zeigt die charakteristische Grünfärbung in geringerem Maſse, auch sind seine physiologischen Wirkungen weniger energisch als die des krystallisirten Digitalins, wie aus einer Reihe ärztlicher Gutachten und aus einer von A. Mégevand und G. Daremberg (1) ausgeführten Untersuchung hervorgeht.

In der Wurzel von Isopyrum thalictroïdes hat F. A. Hartsen (2) zwei neue Alkaloïde gefunden. Die zerschnittene Wurzel wird mit Wasser ausgekocht, die filtrirte Flüssigkeit zu einem Syrup eingedampft und mit Ammoniak versetzt. Aus dem entstehenden weiſsen Niederschlag zieht Aether ein Alkaloïd aus, welches beim Verdunsten desselben als weiſsgelbes amorphes Pulver zurückbleibt. Dasselbe schmeckt bitter und bildet mit verdünnter Salzsäure ein amorphes Salz, welches aus wässeriger Lösung durch Chlorammonium nicht gefällt wird. Zieht man die mit Wasser ausgekochten Wurzeln mit Weingeist aus und fügt zu dem wässerigen Rückstand nach dem Verdampfen des Alkohols Ammoniak, so zieht Aether aus dem Niederschlag ein Alkaloïd aus, welches in sternförmig gruppirten Nadeln krystallisirt. Chlorammonium fällt die Lösung desselben in verdünnter Salzsäure. Hartsen wählt für das erste Alkaloïd den Namen Isopyrin, für das zweite den Namen Pseudoisopyrin und spricht sich vorläufig über ihre Natur nicht aus, giebt jedoch die Möglichkeit der Identität derselben mit bereits bekannten Alkaloïden zu. Isopyrin und Pseudoisopyrin.

G. Ruckert (3) giebt in einer Abhandlung über das Muscarin vorwiegend die von Schmiedeberg und Muscarin.

(1) Bull. soc. chim. [2] **17**, 433. — (2) Chem. Centr. 1872, 528. — (3) N. Rep. Pharm. **21**, 193, 297.

Koppe (1) erhaltenen Ergebnisse wieder. Auch durch die beobachteten Wirkungen des Muscarins auf den Thierorganismus wurde bestätigt, dafs Atropin ein Heilmittel gegen Muscarinvergiftung ist und umgekehrt.

Boldin.

E. Bourgoin und Cl. Verne (2) haben in den Blättern des chilenischen Baumes Boldo, welchen Baillon kürzlich unter dem Namen Pennius boldus beschrieben hat, ein besonderes Alkaloïd, das Boldin, gefunden, dessen nähere Untersuchung Dieselben in Aussicht stellen.

Phosphine. Benzyl- und Dibenzylphosphin.

A. W. Hofmann (3) hat das Benzylphosphin und das Dibenzylphosphin dargestellt. Erhitzt man 6 Stunden lang ein Gemenge von 2 Mol. Benzylchlorid (4), 2 Mol. Jodphosphonium und 1 Mol. Zinkoxyd in zugeschmolzenen Röhren auf 160°, so entsteht neben Phosphorwasserstoff eine weifse Krystallmasse, aus der man die Phosphine durch Destillation mit Wasserdämpfen und Fractioniren des mit dem Wasser übergegangenen, mit Aetzkali getrockneten Oeles erhält. Die Fractionirung wird in einem Wasserstoffstrom ausgeführt, da das Benzylphosphin sich sehr energisch an der Luft oxydirt. Bei 180° geht das Benzylphosphin über (5); der Destillationsrückstand enthält das Dibenzylphosphin und andere Producte. Das Benzylphosphin $(C_7H_7)H_2P$ löst sich nicht in Wasser, leicht aber

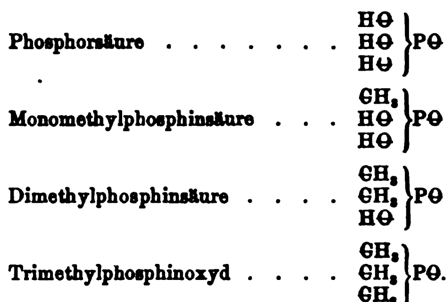
(1) Jahresber. f. 1870, 875. — (2) Bull. soc chim. [2] 18, 481. — (3) Deutsch. ch. Ges Ber. 1872, 100; Berl. Acad. Ber. 1872, 91; Lond. R. Soc. Proc. 20, 236; Chem. News 25, 279. — (4) Es ist nicht nöthig hierzu reines Benzylchlorid zu verwenden und genügt es, mit heifs gechlortem Toluol zu arbeiten, das zwischen 150 u. 180° siedet. — (5) Aus der bei der Rectification des Rohproducts zuerst überdestillirten, Toluol enthaltenden Fraction läfst sich das mit übergegangene Benzylphosphin durch Jodwasserstoffsäure als jodwasserstoffs. Salz abscheiden.

Benzyl- und Dibenzylphosphin.

in Aether. Das *jodwasserstoffs. Salz* $(C_7H_7)H_2P$, HJ erhält man durch Vermischen des Phosphins mit rauchender Jodwasserstoffsäure, wobei es als weiſse scheinbar amorphe Masse niederfällt. Diese Fällung löst sich in Jodwasserstoffsäure beim Erwärmen auf und beim Erkalten krystallisirt das Salz in mehr als Centimeter langen weiſsen Nadeln aus, welche sich bei Berührung mit Wasser in Säure und Phosphin zersetzen. Durch Waschen mit wasserfreiem Aether und Trocknen im Wasserstoffstrome bei 100° erhält man es leicht rein; hierbei bilden sich oft wohlausgebildete Tafeln von beträchtlicher Gröſse. Die Verbindungen des Benzylphosphins mit Chlor- und Bromwasserstoffsäure konnten nicht in Krystallen erhalten werden. Die Lösung des salzs. Salzes giebt mit Platinchlorid einen gelben unlöslichen Niederschlag. — Das Dibenzylphosphin $(C_7H_7)_2HP$ ist in der nach dem Abdestilliren des Benzylphosphins hinterbleibenden Flüssigkeit enthalten. Bei längerem Stehen, namentlich bei Gegenwart von festem Aetzkali, erstarrt diese zu einem weiſsen Krystallbrei. Durch Abpressen und Umkrystallisiren aus Alkokol unter Zuhülfenahme von Thierkohle erhält man das Dibenzylphosphin in groſsen, gewöhnlich stern- oder büschelförmig vereinigten, glänzenden, vollkommen geruch- und geschmacklosen Nadeln, welche in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol schwer, in siedendem Alkohol leichter löslich sind. In Aether sind sie fast unlöslich. Das Dibenzylphosphin schmilzt bei 205° und verflüchtigt sich bei höherer Temperatur unter theilweiser Zersetzung. Es besitzt keine basischen Eigenschaften und löst sich in keiner Säure auf. Es gelang auch nicht, eine Platindoppelverbindung zu erhalten. Mit Sauerstoff verbindet es sich auch bei erhöhter Temperatur nicht. — Die Mutterlauge des Dibenzylphosphins enthält eine klebrige, in Wasser unlösliche, mit Blei verbindbare Substanz, der eine kleine Menge krystallisirbarer Materie, welche vielleicht Dibenzylphosphin ist, hartnäckig anhängt.

Oxydationsproducte der Methyl- und Aethylphosphine.

A. W. Hofmann (1) machte Mittheilung über die Oxydationsproducte der Methyl- und Aethylphosphine. Er erhielt bei der Oxydation dieser Phosphine Verbindungen, welche sich als Phosphorsäuren betrachten lassen, in denen Hydroxyl theilweise durch Methyl oder Aethyl ersetzt ist:



Phosphorsäure . . . . $\left.\begin{matrix}H\Theta\\ H\Theta\\ H\Theta\end{matrix}\right\}P\Theta$

Monomethylphosphinsäure . . . $\left.\begin{matrix}\Theta H_3\\ H\Theta\\ H\Theta\end{matrix}\right\}P\Theta$

Dimethylphosphinsäure . . . . $\left.\begin{matrix}\Theta H_3\\ \Theta H_3\\ H\Theta\end{matrix}\right\}P\Theta$

Trimethylphosphinoxyd . . . . $\left.\begin{matrix}\Theta H_3\\ \Theta H_3\\ \Theta H_3\end{matrix}\right\}P\Theta$.

Zur Darstellung der *Monomethylphosphinsäure* leitet man langsam Methylphosphingas, welches man durch Zusatz von Wasser zu dem bei Einwirkung von Methyljodid auf Jodphosphonium und Zinkoxyd entstehenden Rohproduct entwickelt, in rauchende Salpetersäure ein. Dieses Gas enthält stets geringe Mengen von Phosphorwasserstoff, welcher sich bei Berührung mit der Salpetersäure entzündet und leicht Veranlassung zu kleinen Explosionen giebt. In dem Maſse, als das Methylphosphin reiner wird, werden diese Verpuffungen seltener und hören endlich gänzlich auf. Das Reactionsproduct wird mehrmals auf dem Wasserbade zur Entfernung der Salpetersäure eingedampft, der Rückstand in Wasser gelöst und mit Bleioxyd gekocht. Dabei entsteht ein in Wasser unlösliches Bleisalz, welches sich unter Hinterlassung von phosphors. Blei in Essigsäure löst. Wird die Lösung in Essigsäure mit Schwefelwasserstoff behandelt, filtrirt und eingedampft, so hinterbleibt die Monomethylphosphinsäure, welche isomer ist mit der methyl-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 104; Berl. Acad. Ber. 1872, 96; Lond. R. Soc. Proc. **20**, 227 u. 235; Chem. News **25**, 245 u. 279.

phosphorigen Säure (1), als Oel, welches beim Erkalten zu einer weifsen wallrathähnlichen Masse erstarrt. Sie ist hygroskopisch, aber nicht zerfliefslich und löst sich leicht in Wasser. Sie löst sich auch in Alkohol, etwas weniger in Aether, wird jedoch auf Zusatz von Aether zu der alkoholischen Lösung nicht gefällt. Sie röthet blaues Lackmuspapier und besitzt einen angenehm sauren Geschmack. Sie schmilzt bei 105° und ist zum grofsen Theil ohne Zersetzung flüchtig; bei sehr starkem Erhitzen aber entwickelt sich etwas brennbares Gas und hinterbleibt ein Rückstand von wenig Phosphorsäure und etwas Kohle. Selbst bei öfterem Eindampfen mit Königswasser wird sie nicht verändert. Die Monomethylphosphinsäure ist eine zweibasische Säure. Die sauren Salze derselben reagieren sauer, die neutralen alkalisch. Die Alkalisalze sind löslich und nur wenig krystallisationsfähig. Die Ammoniumsalze verlieren beim Abdampfen ihrer Lösungen Ammoniak, indem die freie Säure hinterbleibt. Von anderen Salzen sind viele, namentlich saure, unlöslich oder schwerlöslich. Wird die Lösung der Säure mit Silberoxyd gesättigt und bis zur Syrupconsistenz eingedampft, so krystallisirt das *saure Silbersalz* in weifsen Nadeln aus, welche sich mit Wasser und Alkohol aufserordentlich leicht unter Abscheidung der freien Säure in das *neutrale Silbersalz* $(CH_3)Ag_2PO_3$ verwandeln. Man erhält letzteres auch durch Neutralisiren der Lösung der Säure mit Ammoniak und Versetzen mit salpeters. Silber. Es ist ein weifser, amorpher, in Wasser nahezu unlöslicher Niederschlag. Kocht man eine wässerige Lösung der Monomethylphosphinsäure mit einer zur vollständigen Neutralisation nicht ganz ausreichenden Menge von Bleioxyd, so entsteht gleichzeitig das *saure* und das *neutrale Bleisalz* $(CH_3)PbPO_3$, welches letztere als weifses amorphes Pulver zu Boden sinkt, während ersteres beim

Oxydationsproducte der Methyl- und Aethylphosphine.

(1) Jahresber. f. 1857, 435.

Oxydationsproducte der Methyl- und Aethylphosphine.

Erkalten der Flüssigkeit in langen glänzenden weifsen Nadeln auskrystallisirt. Das saure Salz wird beim Waschen mit Wasser in das neutrale Salz und freie Säure zerlegt. Das neutrale Salz erhält man auch durch Fällung des neutralen Baryumsalzes mit essigs. Blei; es ist in Essigsäure löslich. Das *neutrale Baryumsalz* $(CH_3)BaPO_3$ bildet sich beim Kochen der Lösung der Säure mit kohlens. Baryum. Verdampft man zur Syrupconsistenz und fällt mit Alkohol, so erhält man es als weifses, aus mikroskopischen Nadeln bestehendes Krystallpulver. Es löst sich leicht in Wasser; diese Lösung trocknet bei langsamem Verdampfen zu einer gummiartigen Masse ein. — Zur Darstellung der *Dimethylphosphinsäure* $(CH_3)_2HPO_2$ wurde die Lösung von salzs. Dimethylphosphin (1) mit rauchender Salpetersäure vermischt, worauf sich die Flüssigkeit unter Entwickelung von salpetriger Säure zum Sieden erhitzte. Die concentrirte saure Lösung wurde zur Entfernung der Salpetersäure mehrmals mit Salzsäure eingedampft, letztere möglichst durch Erhitzen verjagt und die Lösung schliefslich zur Entfernung aller Salzsäure mit Silberoxyd gesättigt, filtrirt und mit Schwefelwasserstoff behandelt. Die eingedampfte Flüssigkeit erstarrt allmälig zu einer weifsen paraffinartigen, an der Luft schwach braun werdenden Krystallmasse, welche in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslich ist. Die Dimethylphosphinsäure schmilzt bei 76° und läfst sich unzersetzt destilliren. Das *Silbersalz* $(CH_3)_2AgPO_2$ wird aus seiner höchst concentrirten wässerigen Lösung durch Alkohol in feinen verfilzten weifsen Nadeln gefällt, welche sich aufserordentlich leicht in Wasser, sehr wenig in absolutem Alkohol und Aether lösen. Das

(1) Man verwendet hierbei zweckmäfsig die Lösung, welche man erhält, wenn man das Rohproduct der Einwirkung des Jodphosphoniums auf Methyljodid nach dem Austreiben des Methylphosphins durch Wasser mit Alkali destillirt und das entwickelte Dimethylphosphin in Salzsäure leitet.

Baryumsalz, welches man durch Kochen der Lösung der Säure mit kohlens. Baryum erhält, hinterbleibt beim Verdampfen seiner Lösung als Firnifs, der bei Berührung mit einem harten Körper undurchsichtig wird und Neigung zum Krystallisiren zeigt. Es ist auch in Weingeist löslich. Das *Bleisalz* gleicht in seinen Eigenschaften dem Baryumsalz. — Die *Monäthylphosphinsäure* $(C_2H_5)H_2PO_3$ wurde in analoger Weise wie die Monomethylphosphinsäure dargestellt und besitzt ähnliche Eigenschaften wie diese. Sie schmiltzt bei 44°, läfst sich destilliren, ist in Wasser aufserordentlich löslich, wird aber anfangs nur schwer von Wasser benetzt. Das *neutale Silbersalz* $(C_2H_5)Ag_2PO_3$ ist ein amorphes, gelbliches, in Wasser und Alkohol unlösliches Pulver. — Bei der Behandlung des Diäthylphosphins mit Salpetersäure treten dieselben Erscheinungen ein wie bei dem entsprechenden Versuch mit Dimethylphosphin. Die entstandene *Diäthylphosphinsäure* $(C_2H_5)_2HPO_2$ war eine Flüssigkeit, welche selbst bei — 25° nicht fest wurde. Wird die Lösung der Säure mit Silberoxyd gekocht, bis sie nahezu neutral geworden ist, alsdann eingedampft und mit Alkohol versetzt, so scheiden sich feine verfilzte Nadeln des *Silbersalzes* $(C_2H_5)_2AgPO_2$ aus. Oxydationsproducte der Methyl- und Aethylphosphine.

Berthelot (1) macht wiederholt auf die gröfsere Beständigkeit der animalischen, vom Ihm (2) wegen des Vorkommens in den Schalen von Weichthieren als Tunicin bezeichneten Celluloseart aufmerksam (3). Kohlehydrate. Cellulose, Tunicin.

Gr. Williams (4) erhielt durch vierstündiges Erhitzen von Holz (in kleinen Stücken oder Sägespähnen) mit Beim Erhitzen von Holz mit Wasser entstehende Producte.

(1) Bull. soc. chim. [2] **18**, 9. — (2) Jahresber. f. 1858, 481. — (3) Vgl. die Angaben über *Chitin* im Jahresber. f. 1851, 595. — (4) Chem. News **26**, 231 u. 293.

Beim Erhitzen von Holz mit Wasser entstehende Producte.

Wasser auf circa 198° eine sauer reagirende Flüssigkeit, aus der durch Destillation *Methylalkohol* und ein zwischen 136 und 216° siedendes Oel abgeschieden werden konnte, das sich beim Abkühlen durch eine Kältemischung in zwei Schichten trennte. Die obere besafs einen an Terpentinöl und Cymol erinnernden Geruch und lieferte auch nach der Destillation über Natrium bei der Analyse Zahlen, welche zwischen den für Terpentinöl und Cymol sich berechnenden lagen. Aus der unteren Schicht wurde durch fractionirte Destillation *Furfurol* (Siedep. 163 bis 171°) abgeschieden. Die Menge desselben im rohen Oel, von dem aus 100 Pfund Holz 10 Unzen erhalten wurden, betrug etwa 42 Proc. Beim Kochen von Holz mit Wasser unter gewöhnlichem Druck entsteht kein Furfurol. Auch H. Müller (1) beobachtete, dafs bei starkem Erhitzen von Holz mit Wasser Furfurol gebildet wird.

Jodstärke.

Nach E. Duclaux (2) ist die Bildung der blauen Jodstärke eine physikalische Erscheinung, welche in dieselbe Klasse gehört, wie z. B. die Absorption, welche Kohle auf gelöste Bleisalze ausübt. Es folgt diefs aus den nachstehenden Thatsachen: 1) Die Jodstärke hat keine constante Zusammensetzung. 2) Wird Jod mit einer wässerigen Stärkelösung zusammengebracht, so wirkt es auf die Stärke nicht eher, als bis das Wasser eine gewisse Menge Jod im freien Zustande enthält, d. h. es löst sich zunächst in Wasser, theilt sich dann zwischen dem Wasser und der Stärke und erst dann erscheint die blaue Farbe. 3) Die Jodmengen, welche in dem Wasser vorhanden sein müssen, damit die blaue Farbe auftrete, nehmen unter sonst gleichen Bedingungen mit der Temperatur zu, wodurch sich die Entfärbung der Jodstärke in der Wärme erklärt. 4) Der Moment, wo das Jod anfängt auf die Stärke zu wirken, kann durch

(1) Chem. News **26**, 247. — (2) Compt. rend. **74**, 533; Dingl. pol. J. **205**, 274; Zeitschr. Chem. 1871, 702; ausführlich Ann. chim. phys. [4] **25**, 264 bis 284.

oft kaum erkennbare Ursachen, denen man keine chemische Wirkung zuschreiben kann, beschleunigt oder verzögert werden. 5) Die Herstellung des Gleichgewichtszustandes zwischen Jod, Stärke und Wasser ist von der Zeit abhängig, genau so wie bei der Absorption, welche durch Kohle bewirkt wird. — Personne (1) erinnert daran, daſs Er vor sechs Jahren zu einem identischen Schluſs gekommen sei.

Nach E. Schulze und Märker (2) vermag das Ferment des Malzauszugs, die Diastase, nicht wie verdünnte Schwefelsäure die Gesammtmenge des Stärkemehls in Traubenzucker umzuwandeln, sondern nur etwa die Hälfte (3). Es ist nach Ihren Versuchen anzunehmen, daſs die Einwirkung der Diastase in der Bildung einer constanten Verbindung von Zucker und Dextrin besteht nach der Reaction — Stärke gegen Malzauszug.



$$2\,C_6H_{10}O_5 + H_2O = C_6H_{10}O_5 + C_6H_{12}O_6$$

Stärke — Dextrin — Zucker.

C. O'Sullivan (4) hat die Versuche von Musculus (5), von Payen (6) und von Schwarzer (7) über die Veränderung der Stärke durch Malzauszug wiederholt, aber Deren Ergebnisse nur theilweise bestätigt gefunden. Nach den zahlreichen und sorgfältigen Untersuchungen von O'Sullivan ist das Endproduct der Einwirkung von Malzauszug auf Stärke ein mit der Lactose isomerer Zucker, die *Maltose*, welche nur zwei Drittel so viel Kupferoxyd reducirt als Dextrose. Bei fortgesetzter Einwirkung von Säuren wird dieselbe in *Dextrose* umgewandelt.

C. Barfoed (8) hat die seither nach den Angaben von Payen (9) und von Guérin (10), mit „Nein" beant- — Dextrin.

(1) Compt. rend. **74**, 617. — (2) Dingl. pol. J. **206**, 245 aus Naturforscher 1872, Nr. 27. — (3) Vgl. Schwarzer, Jahresber. f. 1870, 854. — (4) Chem. Soc. J. [2] **10**, 579 bis 588; Am. Chemist **3**, 130; in kurzem Ausz. Chem. News **25**, 250; Chem. Centr. 1872, 628; Dingl. pol. J. **206**, 245. — (5) Jahresber. f. 1860, 502; f. 1870, 854. — (6) Jahresber. f. 1865, 597; f. 1866, 662. — (7) Jahresber. f. 1870, 854. — (8) J. pr. Chem. [2] **6**, 334. — (9) Ann. chim. phys. 1834, **56**, 361. — (10) Ann. chim. phys. 1835, **60**, 69.

Essigsäure-Aether des Dulcits und Dulcitans.

$nC_4H_4O_4 - nH_2O_2$ mit den Werthen von n von 1 bis 6 und auf die Dulcitanreihe: $C_{12}H_{14}O_{12} + mC_4H_4O_4 - (m+1)H_2O_2$ mit den Werthen von n von 1 bis 5. — Zur Darstellung des *Dulcitdiacetats* $C_{20}H_{18}O_{16}$ werden gleiche Gewichtsmengen gepulverter Dulcit und Essigsäureanhydrid, welch letzterem man das 12 bis 15fache Gewicht krystallisirbarer Essigsäure zufügt, zum Sieden gebracht bis zur völligen Lösung. Die beim Erkalten abgesetzten Kryställchen liefern nach zweimaligem Umkrystallisiren aus lauwarmem Wasser sehr reine, glänzend krystallinische Schuppen, welche bei 176° (corr.) schmelzen und in kleinen Mengen beim Erhitzen auf dem Platinblech ohne kohligen Rückstand sich verflüchtigen. Die wässerige Lösung des geruchlosen und geschmacklosen Körpers hat in dem monochromatischen Natriumlicht ein Rotationsvermögen nach rechts von $[\alpha j] = +0°47'$ bei 14°. Bei längerer Einwirkung von siedendem Wasser tritt Verseifung ein wie durch verdünnte Alkalien Acetate entstehen unter Rückbildung von Dulcit, der mit Spuren von Dulcitan gemischt erscheint. Die Substanz löst sich wenig in Alkohol und ist fast unlöslich in Aether. — Das *Dulcitandiacetat* $C_{20}H_{16}O_{14}$ erhält man nach Erhitzen der sauren Flüssigkeit von der vorgenannten Bereitung auf 150° zur Verjagung des gröfseren Theils der Essigsäure durch Behandeln des zähen Rückstands mit Aether, welcher Dulcitdiacetat abscheidet, Schütteln der ätherischen Flüssigkeit mit einer alkalischen Lösung, Eindampfen der oberen Flüssigkeit und Trocknen bei 110 bis 120°. Das farblose Product ist eine bei 100° sehr bewegliche Flüssigkeit, welche bei gewöhnlicher Temperatur das Ansehen und die Consistenz eines sich verdickenden Oels annimmt. Es verflüchtigt sich in kleinen Mengen ohne kohligen Rückstand, ist von stark bitterem Geschmack, löst sich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Die alkoholische Lösung lenkt polarisirtes Licht rechts ab $[\alpha j] = +1°31'$. — *Dulcithexacetat* $C_{36}H_{26}O_{24}$ setzt sich nach 6stündigem Erhitzen von 1 Th. Dulcit und 4 Th. wasserfreier Essigsäure beim

Erkalten in kleinen weifsen Krystallen ab, welche nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol kleine harte zerreibliche, bei 171° (corr.) zu einer leicht beweglichen Flüssigkeit schmelzende Krystallblättchen bilden. Zwischen 200 und 220° entsteht ohne Aenderung der chemischen Zusammensetzung ein Sublimat, welches schon zwischen 130 und 140° schmilzt, bei gewöhnlicher Temperatur die Consistenz eines trocknen Harzes hat, löslicher zu sein scheint, aber allmälig wieder die ursprünglichen Eigenschaften annimmt. Die Lösungen des Dulcithexacetats wirken nicht merklich auf polarisirtes Licht. Dasselbe ist geschmacklos, sehr wenig löslich in siedendem Wasser, welches es zum Theil verseift, ziemlich löslich in warmem Alkohol, sehr wenig in kaltem, ein wenig in kaltem Aether. — *Dulcitantetracetat* $C_{28}H_{20}O_{18}$ bildet sich gleichzeitig mit Dulcithexacetat. Man erhitzt die sauren Mutterlaugen zur Verseifung des Säureüberschusses auf 150°, nimmt den Rückstand mit Aether auf, läfst durch Verdampfen Krystalle von Dulcithexacetat und niederen Aethern des Dulcits sich ausscheiden, wascht das zurückbleibende braune Oel mit alkalischem Wasser und löst in Aether. Diese Lösung wird durch Berührung mit gefälltem Bleioxyd entfärbt, das gelöste Blei durch Schwefelwasserstoff gefällt und nach wiederholter gleicher Behandlung bleibt beim Verdunsten das Dulcitantetracetat als farbloses Harz von unerträglich bitterem lang anhaltendem Geschmack. Es sublimirt ohne Verkohlung beim Erhitzen kleiner Mengen auf dem Platinblech, ist sehr löslich in Alkohol und kaltem Aether, fast unlöslich in kaltem Wasser. Die alkoholischen Lösungen drehen das polarisirte Licht nach rechts $(\alpha j) = + 6^0 31'$. Die Alkalien in verdünnten Lösungen bilden wieder Essigsäure und Dulcitan, welches mit kleinen Mengen von Dulcit gemengt ist. — *Dulcitpentacetatmonochlorid* $C_{32}H_{23}ClO_{20}$ entsteht durch Behandlung von fein gepulvertem Dulcit mit überschüssigem reinem Acetylchlorid am Rückflufskühler. Die Masse bläht sich auf ohne sich merk-

Essigsäure-Aether des Dulcits und Dulcitans.

Essigsäure-Aether des Dulcits und Dulcitans.

lich zu lösen. Destillirt man nach sechs Stunden den Säureüberschufs ab, so erhält man durch Trocknen in der Luftleere die unbeständige Verbindung von krystallinischem Ansehen, welche beim Erwärmen mit Wasser oder Alkohol sich in Chlorwasserstoffsäure und Dulcitpentacetat umsetzt; Essigsäure verdrängt gleichfalls den Chlorwasserstoff unter Bildung von Dulcithexacetat. — *Dulcitpentacetat* $C_{32}H_{24}O_{22}$ erhält man durch theilweise Verseifung der vorhergehenden Verbindung, wozu Lösung in siedendem Alkohol ausreicht. Dasselbe unterscheidet sich von dem Dulcithexacetat durch geringere Löslichkeit in Alkohol und Aether; es ist ein wenig löslich in warmem Wasser, seine Lösungen wirken nicht merklich auf polarisirtes Licht; der Schmelzpunkt liegt gegen 165⁰. Durch längeres Erhitzen gegen 200⁰ wandelt es sich theilweise in *Dulcitanpentacetat* unter Ausscheidung von Wasser um. Diese Verbindung hat das Ansehen eines festen brüchigen Harzes und ist löslich in Aether, welcher kaum die ursprüngliche Verbindung aufnimmt.

Benzoësäure-äther des Dulcits und Dulcitans.

Nach weiteren Untersuchungen von G. Bouchardat (1) kann der Dulcit mit Benzoësäure zwei Reihen von neutralen Verbindungen liefern, welche durchaus vergleichbar sind mit den Verbindungen desselben mit der Essigsäure. Von der Dulcitreihe wurde untersucht das *Dulcithexabenzoat* $C_{12}H_8(C_{14}H_6O_4)_6$. Fein gepulverter Dulcit wird bei 150⁰ in etwa 8 Aeq. Benzoylchlorid, welches etwas Benzoësäure enthält, gelöst. Nach dem Aufhören der Chlorwasserstoffentwickelung wird bei 200⁰ durch einen Kohlensäurestrom der gröfsere Theil des unverbundenen Benzoylchlorids entfernt. Dann wird das doppelte Volum an concentrirtem Alkohol zugefügt und unter Erwärmen innig gemischt. Nach 8 bis 10 Tagen setzen sich dann in der sehr zähen Flüssigkeit kleine Krystalle ab. Besser behandelt man das Reactionsproduct mit dem 10fachen Volum kalten

(1) Bull. soc. chim. [2] **16**, 115.

Aethers, der alles löst, worauf sich nach 1 bis 2 Tagen Dulcithexabenzoat absetzt, welches mit Alkohol und dann mit Aether gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt wird. Dulcithexabenzoat bildet sehr kleine geschmack- und geruchlose Krystalle; es schmilzt bei 147°, sublimirt theilweise bei 220° unter geringer Zersetzung, ist ganz unlöslich selbst in siedendem Wasser, kaum löslich in kaltem, wenig in siedendem Alkohol, unlöslich in Aether. Durch Erhitzen auf 200° und rasches Abkühlen verwandelt es sich in eine colophoniumähnliche, in festem Zustand lange haltbare Masse, welche sich in kaltem Aether löst, aus welchem nach 4 bis 5 Minuten sich Dulcithexabenzoat mit seinen ursprünglichen Eigenschaften wieder absetzt. Dulcithexabenzoat wird bei längerer Einwirkung von siedendem Wasser kaum merklich verseift. Durch Behandlung mit Salpeterschwefelsäure entsteht *Dulcithexanitrobenzoat*, aus welchem durch Natriumamalgam bei Gegenwart von Alkohol wieder Dulcit und amidirte Abkömmlinge der Benzoësäure gebildet werden. Das *Dulcitantetrabenzoat* $C_{12}H_2(H_2O_2)(C_{14}H_6O_4)_4$ erhält man aus den Mutterlaugen von der Bereitung des Dulcithexabenzoats durch Verdunsten, Behandeln mit Aether, welcher das Dulcitanbenzoat und den bei der Bereitung gebildeten Benzoëäther löst. Die Lösung wird mit Kaliumcarbonatlösung geschüttelt und dann ein doppeltes Volum Alkohol zugegeben; es schlägt sich eine pechartige Masse nieder, welche man durch Wiederauflösen in Aether und Fällung durch Alkohol reinigt und durch 2 bis 3stündiges Erhitzen auf 140° trocknet. Das Dulcitantetrabenzoat bildet ein geruch- und geschmackloses Harz, welches in kleinen Mengen auf Platinblech erhitzt ohne Verkohlung sublimirt. Es ist unlöslich in Wasser, kaum löslich in kaltem, wenig in warmem Alkohol, sehr löslich in Aether. Von siedendem Wasser wird es nicht angegriffen. Salpeterschwefelsäure liefert ein nitrirtes Product. — Bis jetzt sind drei Verbindungen des Dulcits mit Benzoësäure beschrieben worden:

Benzoësäureäther des Dulcits und Dulcitans.

das Dulcithexabenzoat, das Dulcitdibenzoat (1) und das Dulcitantetrabenzoat. Bouchardat hat gleichfalls die Bildung von *Dulcitchlorobenzoat* und die entsprechende von *Dulcitpentabenzoat* beobachtet.

Dulcit, Verbindungen mit Wasserstoffsäuren.

G. Bouchardat (2) hat Verbindungen des Dulcits mit Wasserstoffsäuren dargestellt. Dulcit löst sich in großer Menge in bei 0° gesättigter Salzsäure. Aus einer solchen gesättigten Lösung setzen sich während 24 Stunden sehr voluminöse Krystalle ab von *Dulcitchlorhydrat* $C_{12}H_{14}O_{12} + HCl + 3H_2O_2$. Dasselbe kann nur in einer mit Chlorwasserstoff gesättigten Atmosphäre bestehen, an der Luft verschwindet bald alle Säure unter Zurücklassung von reinem Dulcit, ebenso zerstört kaltes Wasser die Verbindung sofort. Auf ähnliche Weise erhält man *Dulcitbromhydrat* $C_{12}H_{14}O_{12} + HBr + 3H_2O_2$ und *Dulcitjodhydrat* $C_{12}H_{14}O_{12} + HJ + 3H_2O_2$ von gleichen chemischen Eigenschaften, aber etwas geringerer Unbeständigkeit.

G. Bouchardat (3) hat die vorbesprochenen, die nachfolgende, die S. 627 besprochene und frühere (4) Untersuchungen über Dulcit und Zuckerarten zusammengestellt in einer größeren Abhandlung.

Mannit, neutrale Verbindungen.

G. Bouchardat (5) hat einige Verbindungen des Mannits dargestellt. *Mannitdichlorhydrat* $C_{12}H_8(H_2O_2)_4(HCl)_2$: Man erhitzt 1 Th. Mannit und 15 Th. bei 0° gesättigter Salzsäure in verschlossenen Gefäßen während 10 Stunden auf 100°. Das Reactionsproduct giebt unter einer Glocke über Aetzkalk und Schwefelsäure nach ein bis zwei Monaten lange kaum gelb gefärbte Nadeln von Mannitdichlorhydrat, welche man von der Mutterlauge trennt und aus kaltem Wasser umkrystallisiren kann. Die Verbindung ist unlöslich in absolutem Alkohol und in Aether, sehr löslich in

(1) Berthelot, Jahresber. f. 1855, 677. — (2) Compt. rend. **74**, 866; Bull. soc. chim. [2] **17**, 391. — (3) Ann. chim. phys. [4] **27**, 68 bis 109 und 145 bis 210. — (4) Jahresber. f. 1871, 790 bis 792. — (5) Compt. rend. **75**, 1187.

Mannit, neutrale Verbindungen.

kaltem Wasser, die Lösungen sind neutral, fast geschmacklos und werden durch Silbernitrat nicht gefällt. Das Mannitdichlorhydrat schmilzt gegen 174° unter Entbindung von Chlorwasserstoff, verflüchtigt sich bei höherer Temperatur ohne Rückstand und die Dämpfe brennen mit grüngesäumter Flamme. Siedendes Wasser zersetzt es rasch in *Mannitanmonochlorhydrat* und Chlorwasserstoff : $C_{12}H_2(H_2O_2)_4(HCl)_2 - HCl = C_{12}H_2(H_2O_2)_4HCl$. Längeres Sieden zersetzt auch noch das Mannitanmonochlorhydrat in Mannitan und Chlorwasserstoff unter Aufnahme von Wasser: $C_{12}H_2(H_2O_2)_4(HCl) + H_2O_2 - HCl = C_{12}H_2(H_2O_2)_5$. Das Mannitanmonochlorhydrat ist ein neutraler Körper von leicht bitterem Geschmack, in allen Verhältnissen löslich in Wasser, Alkohol und Aether; es konnte nicht in krystallinischem Zustand erhalten werden. Das Mannitdichlorhydrat geht durch Behandlung mit einer Mischung von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure über in *Mannitchlorhydronitrat* $C_{12}H_2(NHO_6)_4(HCl)_2$, einen neutralen Körper, unlöslich in Wasser, löslich in siedendem Alkohol, woraus er sich beim Erkalten in feinen Nadeln abscheidet. Derselbe ist kaum explosiv und viel beständiger als Mannitdichlorhydrat. Die Mutterlaugen von der Bereitung des Mannitdichlorhydrats scheinen eine gewisse Menge Mannitanmonochlorhydrat und anderer Mannitabkömmlinge zu enthalten. — *Mannitdibromhydrat* $C_{12}H_2(H_2O_2)_4(HBr)_2$ wird in entsprechender Weise bereitet, aber rasch aus heifsem Wasser umkrystallisirt unter Vermeidung längeren Siedens; es schmilzt gegen 178° und besitzt ähnliche Eigenschaften wie das Mannitdichlorhydrat, liefert auch auf dieselbe Weise *Mannitanmonobromhydrat* $C_{12}H_2(H_2O_2)_4(HBr)$ und *Mannitbromhydronitrat* $C_{12}H_2(NHO_6)_4(HBr)_2$ mit ähnlichen Eigenschaften wie die entsprechenden Chlorhydrate. — Alle diese Körper haben dieselbe Zusammensetzung wie die entsprechenden Aether des dem Mannit isomeren Dulcits (1), zeigen dieselben

(1) Vgl. S. 778.

Reactionen und haben vergleichbare Eigenschaften; sie unterscheiden sich dadurch, daſs die Abkömmlinge des Mannits durch Einwirkung der Alkalihydrate Mannitan liefern, während die Abkömmlinge des Dulcits Dulcitan liefern, das sich leicht in Muconsäure verwandeln läſst. — Die Umwandelbarkeit der Dichlorhydrate in Monochlorhydrate scheint allen mehratomigen Alkoholen gemeinsam zu sein und giebt sich auch an der Glycerinverbindung kund : $C_6H_2(H_2O_2)(HCl)_2—HCl = C_6H_2(H_2O_2)(HCl)$.

Sorbit aus Vogelbeeren.

J. Boussingault (1) hat aus dem Vogelbeersaft einen Körper von der Zusammensetzung $C_{12}H_{14}O_{12}$ ausgeschieden, welchen Er Sorbit nennt. Derselbe ist beinahe unlöslich in kaltem, ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol, woraus er sich beim Erkalten in durchscheinenden opalisirenden warzenförmigen Massen abscheidet. Aus wässeriger Lösung erhält man ihn in perlmutterglänzenden Krystallen von der Formel $C_{12}H_{15}O_{13}$, welche das eine Aeq. Wasser über 100° abgeben. Hiernach würde der Sorbit isomer sein mit dem Mannit und dem Dulcit, von welchem er sich durch mehrere Eigenschaften unterscheidet. Er schmilzt wasserhaltig bei 102°, wasserfrei bei 110 bis 111°; Mannit bei 165°, Dulcit bei 182°. Er bildet mit Wasser einen Syrup, aus welchem sich erst nach längerer Zeit Krystalle ausscheiden; eine wässerige Mannitlösung besitzt keine Syrupconsistenz. Seine Krystalle sind so fein, daſs die Gestaltsbestimmung schwer ist; Mannit bildet quadratische Prismen, Dulcit schiefe rhombische Prismen. Er ist inactiv und reducirt nicht die Kupferkalilösung, wird durch Schwefelsäure selbst in der Wärme nicht verkohlt, sondern aufgelöst und man erhält dann durch Neutralisation mit kohlens. Baryt ein lösliches Barytsalz. Der in dem Vogelbeerwein gefundene Sorbit scheint nicht durch Gährung

(1) Ann. chim. phys. [4] **26**, 376 bis 384; Compt. rend. **74**, 939; Chem. Centr. 1872, 375.

gebildet zu sein, da er auch aus dem frischen in Syrup verwandelten Vogelbeersaft ausgezogen werden konnte.

Gummi. Graeger (1) theilt in einem Beitrag zur Kenntnifs des arabischen Gummi's das Wesentlichste aus den betreffenden Untersuchungen von Fremy (2) mit. Zur Ueberführung des Gummi's in *Metagummisäure* übergiefst Derselbe 25 g auserlesenes reines arabisches Gummi mit einer wiedererkalteten Mischung von 50 cbcm Alkohol von 92 Vol.-Proc., 10 cbcm Wasser und 5 cbcm concentrirter Schwefelsäure, welche die Basen Kalk, Kali und Bittererde in Beschlag nimmt, und läfst unter öfterem Umschütteln 24 Stunden stehen. Die ungelöste Gallerte wird durch einen Saug- oder Schleuderapparat möglichst von der sehr sauren Flüssigkeit getrennt, einigemal mit Alkohol abgespült und wiederholt mit Wasser zunächst mittelst Decantirens und dann auf dem Filter ausgewaschen. Die so erhaltene Metagummisäure hat ein 10 bis 12mal gröfseres Volum als das angewendete Gummi, bei wiederholter Behandlung mit Alkohol zur Entziehung des Wassers sinkt sie zusammen und trocknet rasch an der Luft zu einer weifsen feinkrümeligen Masse ein, die geruch- und geschmacklos ist, aber entschieden sauer reagirt, der Luft Wasser entzieht ohne feucht zu werden, in kaltem Wasser zu einer voluminösen Gallerte aufquillt ohne sich selbst durch Kochen zu lösen. Zur Darstellung der *Gummisäure* wird die Metagummisäure in Kalk- oder Barytwasser gelöst, die Base durch eine genau äquivalente Menge von Oxalsäure- beziehungsweise Schwefelsäurelösung wieder ausgefällt und die durch Filtriren nicht zu erreichende Klärung der milchigen Flüssigkeit der Zeit überlassen. Die Lösung liefert durch Abdampfen die Gummisäure als einen durchsichtigen spröden Körper, dessen wässerige Lösung stark sauer reagirt und weniger dickflüssig ist als eine Auflösung einer gleichen Menge gewöhnlichen Gummi's.

(1) N. Jahrb. Pharm. **38**, 129. — (2) Jahresber. f. 1860, 503.

Gummi.

A. Hirschberg (1) empfiehlt gegen Schimmelbildung auf Gummilösungen, das mit Alkohol befeuchtete Gummipulver in der entsprechenden Menge Wasser aufzulösen und die Lösung mit einigen Tropfen Schwefelsäure zu vermischen, wonach der gebildete Gyps sich absetzt.

Löslichkeit des Zuckers in Alkohol-Wassermischungen.

C. Scheibler (2) hat Untersuchungen über die Löslichkeit des Zuckers in Alkohol-Wasser-Mischungen verschiedener Concentration und bei verschiedenen Temperaturen angestellt. Auf die betreffenden in Tabellen zusammengestellten Zahlenwerthe für 0°, 14° und 40° kann hier nur verwiesen werden. Der Procentgehalt der Wasserlösungen wurde gefunden :

Löslichkeit	bei	0°	= 64·99	Proc.
„	„	14°	= 65·97	„
„	„	40°	= 75·78	„

Die alkoholärmeren Flüssigkeiten vermögen mehr Zucker zu lösen als das in denselben enthaltene Wasser für sich allein auflösen würde, während bei den alkoholreichen Flüssigkeiten die umgekehrte Erscheinung auftritt. Das Mengenverhältnifs, bei welchem der Alkohol die Lösung des Zuckers weder befördert noch erschwert, ist bei 40° das des 66-volumprocentigen, bei 14° das des 50volumprocentigen Weingeistes.

Zucker gegen Wärme.

E. J. Maumené (3) hat zahlreiche Umwandlungen von sehr reinem Candiszucker durch Erhitzen von 200 g desselben mit 1000 g Wasser auf die Temperatur des Wasserbads ausgeführt. In 27 bis 28 Stunden sank das Rotationsvermögen allmälig bis auf 0° und bei dieser theilweisen Inversion entstehen 3 noch näher zu untersuchende Producte. — Trockener Zucker färbt sich bei 28 bis 30tägigem Erhitzen auf 100° stärker als die wässerige Lösung; bei 8-

(1) Arch. Pharm. [2] 150, 44. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 343; im Ausz. Dingl. pol. J. 205, 276, 389; Chem. Centr. 1872, 385. — (3) Bull. soc. chim. [2] 17, 442.

tägigem Erhitzen auf 153⁰ liefert er eine schwarzbraune Masse, welche vorwiegend *Caramelin* $C_{14}H_4O_4$ enthält.

Rohrzucker gegen Silbernitrat.

Borodulin (1) widerlegte die Angabe von Maumené, daſs beim Einwirken von Silbernitrat auf Rohrzucker ein optisch neutraler Zucker entstehe. Er erhielt dabei stets nur etwas Invertzucker und oxalsaures und Cyan-Silber.

Rohrzucker gegen alkalische Kupferlösung.

E. Feltz (2) hat über Versuche berichtet, denen zufolge Rohrzucker die alkalische Kupferlösung auch reducirt und folglich die Bestimmung des Traubenzuckers neben Rohrzucker mittels der Trommer'schen Reaction zu hohe Werthe ergiebt. — C. Scheibler (3) erinnert aus diesem Anlaſs an Seine (4) bereits 1869 gelegentlich des von Dubrunfaut behaupteten Verkommens von Glycose in den Rübenrohzuckern und Raffinaden gemachte Beobachtung, daſs die Lösung des Rohrzuckers für sich allein die alkalische Kupferlösung zu reduciren vermöge und daſs die Menge des sich abscheidenden Kupferoxyduls von der Dauer der Operation abhänge, so daſs man bei raschem Eintropfenlassen einer Rübenzuckerlösung von bekanntem Gehalt in eine abgemessene im Kochen erhaltene Menge Fehling'scher Kupferlösung viel Zuckerlösung bis zur Endreaction verbrauchen müsse und demnach auf einen kleineren Glycosegehalt schlieſse, während umgekehrt bei langsamer Ausführung der Operation man früher die Endreaction erreiche und einen gröſseren Glucosegehalt berechne.

Destillationsproducte des Zuckers mit Kalk.

R. Benedikt (5) hat die auch von R. Schwarz (6) bearbeiteten Destillationsproducte des Zuckers mit Aetzkalk

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 477 (Corresp.). — (2) Compt. rend. **75**, 962; Corresp. Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 881; Dingl. pol. J. **206**, 384. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 928; Dingl. pol. J. **206**, 386. — (4) Zeitschr. des Vereins für Rübenzuckerindustrie im Zollverein **19**, 386. — (5) Ann. Chem. Pharm. **162**, 303. — (6) Jahresber. f. 1850, 533.

Destillationsproducte des Zuckers mit Kalk.

noch einmal untersucht, deren Hauptbestandtheil zuerst von Fremy (1) unter dem Namen Metaceton $C_6H_{10}O$ beschrieben wurde. Derselbe hielt sich bei der Darstellung des Rohproducts an die Vorschrift von Gottlieb (2), nach welcher nur die Kalkmenge verringert ist auf 3 Kalk : 1 Zucker. Das Rohdestillat bestand aus zwei Schichten, einer trüben gelblichen wässerigen und einer dunkelbraunen öligen. Die erstere enthält neben kleinen Mengen von Essigsäure vornehmlich *Aceton*. Das ölige Destillat wurde mit Wasser umdestillirt und dadurch ein mit den Wasserdämpfen verflüchtigter Antheil erhalten, durch dessen Behandlung mit verdünnter Kalilösung und fractionirte Destillation zwischen 83 und 84° siedendes *Metaceton* $C_6H_{10}O$ von der Dampfdichte 3·529 statt 3·587 isolirt wurde, welches mit dem bei 131° siedenden Mesityloxyd isomer ist, sich nicht mit doppelt-schwefligsauren Alkalien verbindet, durch Fünffach-Chlorphosphor tief eingreifend zersetzt wird und wie schon Schwarz fand durch wasserfreie Phosphorsäure den Kohlenwasserstoff C_6H_8 liefert. Benedikt hat ohne Erfolg versucht, durch Jodwasserstoff, Natrium und Brom neue Derivate zu erhalten. Eine zweite aus dem Rohproduct rein abgeschiedene Verbindung ist das bei 210° siedende *Isophoron* $C_9H_{14}O$ von der Dampfdichte 5·20 statt 5·05, welches mit Phoron und Camphren isomer ist, durch Oxydation mit chroms. Kali und Schwefelsäure nur Essigsäure lieferte, und mit wasserfreier Phosphorsäure behandelt einen Kohlenwasserstoff von der wahrscheinlichsten Formel C_9H_{12} mit der Dampfdichte 4·24 statt 4·39 ergab, der indessen weder mit dem Mesitylen noch mit dem Cumol identisch ist. Die beiden Verbindungen Metaceton und Isophoron sind die flüssigen Hauptproducte der Zersetzung des Zuckers durch Aetzkalk in der Hitze, bei welcher die flüssigen Zer-

(1) Ann. Chem. Pharm. **15**, 278. — (2) Ann. Chem. Pharm. **52**, 127.

setzungsproducte sehr gering sind im Vergleich mit den entwickelten Gasmengen, welche grofsentheils aus brennbaren Kohlenwasserstoffen bestehen. Benedikt glaubt der Wahrheit nahe zu kommen durch die Annahme, der Zucker zersetze sich nach der Gleichung $\mathrm{C_6H_{12}O_6}$ = $\mathrm{C_3H_6O + 2CO_2 + CH_4 + H_2O}$. Aus dem primär gebildeten Aceton entstünden dann durch den Einflufs der Basis aus dem sich sehr hoch erhitzenden Gemisch die beiden beschriebenen Producte, die aus mehreren Molekülen Aceton durch Wasserverlust gebildet sind : 2 $\mathrm{C_3H_6O}$ (Aceton) — $\mathrm{H_2O}$ = $\mathrm{C_6H_{10}O}$ (Metaceton) und 3 $\mathrm{C_3H_6O}$ — 2 $\mathrm{H_2O}$ = $\mathrm{C_9H_{14}O}$ (Isophoron). Die am höchsten siedenden nicht untersuchten Antheile mögen noch höhere Condensationsproducte dieser Art enthalten. Destillationsproducte des Zuckers mit Kalk.

Nach Horsin Déon (1) erhält man durch Behandlung des dreibasischen Kalksaccharats mit Alkohol das Saccharat mit 6 Aeq. Kalk, gerade wie die Behandlung des einbasischen Saccharats mit Alkohol das zweibasische liefert. Das einbasische und das dreibasische Saccharat enthalten Constitutionswasser, das zweibasische und das sechsbasische nicht. Man hat demnach zwei entsprechende Reactionen : Sechsbasisches Kalksaccharat.

$\mathrm{C_{12}H_{11}O_{11}}$, 6 CaO leitet sich ab von 2 ($\mathrm{C_{12}H_{11}O_{11}}$, 3 CaO + Aq)
$\mathrm{C_{12}H_{11}O_{11}}$, 2 CaO „ „ „ „ 2 ($\mathrm{C_{12}H_{11}O_{11}}$, CaO + Aq).

Verbindet man das sechsbasische Saccharat mit 2 Aeq. Zucker, so erhält man das zweibasische Saccharat, ebenso wie der Zusatz von 2 Aeq. Zucker zum dreibasischen Saccharat das einbasische giebt.

H. T. Brown (2) hat eine mit Schwefelsäure schwach angesäuerte Lösung von Invertzucker der Elektrolyse unterworfen. 24 Stunden nach Beginn des Versuchs zeigte das entstandene Gas folgende procentische Zusammensetzung : Elektrolyse von Zuckerlösung.

(1) Bull. soc. chim. [2] 17, 155. — (2) Chem. Soc. J. [2] 10, 578.

Elektrolyse von Zuckerlösung.

Kohlensäure	14·15	Wasserstoff	72·80
Kohlenoxyd	3·34	Sauerstoff	9·71.

Das Destillat der mit Soda neutralisirten Flüssigkeit zeigte die Reactionen des *Acetaldehyds.* Der Retortenrückstand lieferte bei weiterer Destillation mit etwas Schwefelsäure viel *Essigsäure* und wenig *Ameisensäure.* Die Bildung von Alkohol konnte nicht direct erwiesen werden, doch schliefst Brown auf die vorgängige Bildung desselben aus der Zusammensetzung der elektrolytischen Gase. Früher schon hatte Brester (1) durch Elektrolyse einer Rohrzuckerlösung Kohlensäure und ein saures Destillat von reducirenden Eigenschaften erhalten, das nach Ihm aber weder Ameisensäure noch Essigsäure enthielt.

Rohrzucker gegen übermangans. Kalium.

E. J. Maumené (2) hat zu einer Lösung von 200 g Candiszucker in 2 l Wasser eine Lösung von 200 g übermangans. Kali in 4 l Wasser gegossen. Das Gemenge erhitzte sich in 15 bis 20 Minuten auf 45 bis 48°, Manganoxyd schied sich in Form eines Klumpens aus und es war eine farblose neutrale, nicht mehr süfs schmeckende, aber gleichwohl ein demjenigen des Zuckers gleiches Drehungsvermögen besitzende Flüssigkeit entstanden, in welcher Maumené auf Grund einiger qualitativer Reactionen die Kalisalze zweier Säuren, der *Hexepinsäure* und *Triëpinsäure* annimmt, für welche Derselbe ohne Analysen ausgeführt zu haben sogar die Formeln zu geben weifs.

Milchzucker gegen übermangans. Kalium.

A. Laubenheimer (3) hat nachgewiesen, dafs Milchzucker in mit etwas Natronlauge versetzter wässeriger Lösung durch übermangans. Kalium bei gewöhnlicher Temperatur langsam, beim Kochen sehr rasch und beinahe vollständig zu Kohlensäure und Wasser oxydirt wird. Bei Versuchen, durch theilweise Oxydation des Milchzuckers mit übermangans. Kalium Aepfelsäure oder die von

(1) Jahresber. f. 1866, 578. — (2) Compt. rend. **75**, 85; Bull. soc. chim. [2] **18**, 169; im Ausz. Chem. Centr. 1872, 501. — (3) Ann. Chem. Pharm. **164**, 283.

Milchzucker gegen übermangans. Kalium.

Kämmerer (1) beschriebene Isomalsäure gemäfs der Gleichung :



$$C_{12}H_{22}O_{11}, H_2O + 4\,KMnO_4 = 3\,C_4H_6O_5 + 4\,MnO_2 + 4\,KHO + H_2O$$

darzustellen, wurde keine der beiden Säuren erhalten. Die nach der Reaction vom ausgeschiedenen Manganhyperoxyd abfiltrirte Flüssigkeit, welche kein Mangan enthielt, gab auf Zusatz von Bleizuckerlösung einen Niederschlag, der beim Zersetzen mit Schwefelwasserstoff Kohlensäure, *Oxalsäure* und eine beim Verdampfen ihrer Lösung als Syrup hinterbleibende, nur amorphe Salze bildende Säure lieferte. Die von diesem Bleiniederschlag abfiltrirte Flüssigkeit gab auf Zusatz von Bleiessig einen weiteren Niederschlag, aus dem durch Zersetzung mit Schwefelwasserstoff eine syrupöse, vielleicht mit obiger identische Säure erhalten wurde.

Zuckerhaltige Flüssigkeit von Lindenblättern.

Boussingault (2) hat in der zuckerhaltigen Flüssigkeit von der oberen Seite vieler erkrankten Blätter eines Lindenbaums gefunden 55·44 Proc. Rohrzucker, 24·75 Proc. Invertzucker und 19·81 Dextrin. Die Manna vom Sinai hat die Zusammensetzung 55 Rohrzucker, 25 Invertzucker und 20 Dextrin. Boussingault gelangt durch Abschätzung der Menge des ausgeschwitzten Saftes zu dem Ergebnifs, dafs 1 g gesunder Blätter 3·57 g Rohrzucker, 0·86 Invertzucker und kein Dextrin enthält; 1 g erkrankter Blätter dagegen 13·92 Rohrzucker, 7·23 Invertzucker und 5·62 Dextrin ausschwitzt. — Harting (3) bemerkt, dafs der honigartige Saft durch eine Blattlaus, Aphis tiliae, erzeugt wird, welche auf der unteren Lindenblattseite lebt und ihre flüssigen Excremente auf die obere Seite der darunter befindlichen Blätter fallen läfst. Nach Gunning's Untersuchung bestand die zuckerhaltige Substanz zum gröfseren Theil aus Rohrzucker. Diese Thatsachen waren

(1) Jahresbr. f. 1863, 378. — (2) Ann. chim. phys. [4] **25**, 5 bis 21; Compt. rend. **74**, 87; Chem. Centr. 1872, 246. — (3) Compt. rend. **74**, 472.

mit einigen weiteren Einzelheiten in zwei Artikeln veröffentlicht worden im „Album der Naturer“, Jahrg. 1858 und 1859. — Boussingault (1) antwortet, dafs die Meinung Harting's die allgemein angenommene sei, aber dafs nach Seinen Beobachtungen die zuckerhaltige Substanz nicht von Insecten ausgeschieden wird, sondern die Blattläuse und Bienen erst einige Tage nach der Ausschwitzung erscheinen.

Glycoside. Aesculin.

R. F. Fairthorne (2) zieht behufs *Darstellung* von Aesculin (3) die Rofskastanienrinde mit verdünnter Ammoniaklösung aus, mischt nach dem Eindunsten mit reiner Thonerde in einem Mörser, kocht die getrocknete und gepulverte Masse mit 95procentigem Alkohol aus und läfst das Filtrat abdunsten. Das krystallinische Aesculin wird dann entfärbt durch Anrühren mit kaltem Wasser und Schütteln mit Aether in einer Flasche während mehrerer Minuten. Nach 24stündigem Stehen läfst man die dunkelgefärbte Flüssigkeit und den Aether durch ein Filter abfliefsen und wäscht das Aesculin mit kaltem Wasser aus. Vollständig gereinigt wird das getrocknete Pulver durch Waschen mit reinem Benzol und dann mit Aether, welcher etwa gegenwärtiges Paviin (4) leicht löst. — Das Aesculin ist löslich in Alkohol, Essigäther, starker Essigsäure, Carbolsäurelösung, Chloralhydratlösung und in alkalischen Lösungen. Fügt man Aesculin zu Salpetersäure, so wird es gelb; Zusatz von überschüssigem Ammoniak zu dieser Mischung erzeugt eine hell kirschrothe Flüssigkeit. Ersetzt

(1) Compt. rend. **74**, 473. — (2) Chem. News **26**, 4. — (3) Vgl. Rochleder, Jahresber. f. 1857, 526. — (4) Vgl. Stokes, Jahresber. f. 1859, 578.

man die Salpetersäure durch Schwefelsäure, so erscheint bei Zusatz von Ammoniak die nämliche Färbung.

Pachymose. P. Champion (1) hat aus Pachyma pinctorum, einem von den Chinesen Fouh-ling genannten Schwamm, die Pachymose $C_{20}H_{24}O_{28}$ ausgezogen. Sie ist unlöslich in Wasser. Die Lösung in Kalilauge giebt mit Blei- und Kalksalzen unlösliche Verbindungen. Dieselbe löst sich nicht in ammoniakalischer Kupferlösung, aber nach der Behandlung mit verdünnter Salzsäure in der Wärme reducirt sie alkalische Kupferlösung. Concentrirte Schwefelsäure und gewöhnliche Salpetersäure lösen dieselbe unter Zersetzung und die Lösung giebt mit einem Ueberschufs von Wasser keinen Niederschlag. Rauchende Salpetersäure oder Salpeterschwefelsäure lassen unter Aufblähen eine sehr verbrennliche, durch Stofs detonirende Verbindung entstehen.

Chromo-Glycosid aus dem Wachtelweizen. H. Ludwig und H. Müller (2) haben aus dem Wachtelweizen, dem Samen von Melampyrum arvense L., ein Chromo-Glycosid durch Weingeist ausgezogen, welches nach den mitgetheilten Reactionen dem Rhinanthin ungemein ähnlich ist (3).

Eiweifskörper. Proteïnstoffe. A. Brittner (4) giebt in einer Abhandlung über sogenannte animalische und vegetabilische Proteïnstoffe eine Zusammenstellung 1) der Darstellungsmethoden, 2) der Eigenschaften der Thier- und Pflanzenproteïnstoffe, woran sich die Ergebnisse einiger neuer selbständiger Untersuchungen reihen. Von *Eier-Albumin* wurde immer ein völlig reines aschenfreies Präparat nach der beschriebenen Methode

(1) Compt. rend. **75**, 1526. — (2) Arch. Pharm. [2] **149**, 6; im Ausz. Chem. Centr. 1872, 117. — (3) Vgl. H. Ludwig, Jahresber. f. 1871, 876. — (4) N. Rep. Pharm. **21**, 66 bis 108; 129 bis 150.

Proteïnstoffe. von Lieberkühn (1) erhalten. *Blut-Albumin* wurde nach der beschriebenen und als die beste befundenen Methode von J. P. Pillans (2) dargestellt. Das *Blutfibrin* konnte bis jetzt noch nicht völlig eisenfrei erhalten werden, auch nicht nach der Methode von Melsens (3) oder derjenigen von Figuier (4); aber nicht blofs Eisen enthält die Fibrinasche, sondern auch Spuren von Phosphorsäure, Schwefelsäure, Kalk und Magnesia. Zur Darstellung von *Thiercaseïn* wurde das Verfahren nach Liebig (5) als das beste befunden. Die Methoden zur Bereitung von *Pflanzenalbumin*, von *Pflanzenfibrin* und von *Pflanzencaseïn (Legumin)*, wie sie Liebig (5) angiebt, werden ebenfalls für die zweckmäfsigsten erklärt, da sie trotz ihrer Einfachheit und des erforderten geringen Zeitaufwandes möglichst reine Präparate liefern. — Brittner stellt nun die einzelnen Eigenschaften und Reactionen der Gruppen : Eier-, Blut- und Pflanzenalbumin; Blut- und Pflanzenfibrin; Thier- und Pflanzencaseïn vergleichsweise zusammen und findet dieselben für die einzelnen Glieder jeder Gruppe im Wesentlichen übereinstimmend nebst den nachfolgenden, mit bisher veröffentlichten nahe übereinstimmenden Ergebnissen der von Ihm ausgeführten Elementaranalysen :

	Eier-Albumin	Blut-Albumin	Pflanzen-Albumin
C	54·00	53·50	54·98
N	16·55	15·60	15·84
H	6·99	7·14	7·31
O	22·82	22·46	20·65
S	1·63	1·30	1·22.

	Blut-Fibrin	Pflanzen-Fibrin
C	52·40	53·82
N	18·07	16·04
H	7·03	7·30
O	21·29	21·80
S	1·22	1·04.

(1) Vgl. auch Jahresber. f. 1852, 692. — (2) Moniteur industriel 1856. — (3) Jahresber. f. 1851, 576. — (4) Ann. Chem. Pharm. 52, 442. — (5) Ann. Chem. Pharm. 39, 129 ff.

Proteïnstoffe.

	Thier-Caseïn	Pflanzen-Caseïn
C	54·67	53·94
N	15·78	16·47
H	7·46	7·16
O	22·97	21·93
S	1·12	0·50.

Hiernach schliefst Brittner, dafs die eiweifsartigen Körper des animalischen Organismus nur Modificationen der im vegetabilischen Organismus bereits erzeugten eiweifsartigen Stoffe sind. — Bezüglich der Gruppeneigenschaften seien noch folgende Angaben hervorgehoben : Blut- und Pflanzenfibrin zeigen ganz dasselbe Verhalten wie Eier-, Blut- und Pflanzenalbumin gegen folgende Reagentien : gegen concentrirte Salzsäure und gegen concentrirte Salpetersäure beim Kochen, gegen wässerige Jodlösung, gegen Zucker mit verdünnter Schwefelsäure beim Erhitzen, gegen alkalische Kupfervitriollösung und gegen das Millon'sche Reagens. — Caseïn- und Leguminlösungen werden ähnlich den Albuminlösungen durch Alkohol, Gerbsäuren, Mineralsäuren und Metallsalze gefällt, aber auch durch organische Säuren, was beim Albumin nicht der Fall ist. Caseïn und Legumin lösen sich sowohl in alkalischen Flüssigkeiten als auch in sehr verdünnten Säuren, aber nicht in Wasser.

Albuminderivate.

O. Loew (1) erhielt *Trinitroalbumin* $C_{72}H_{105}(N\Theta_2)_3N_{18}S\Theta_{22}$, indem Er fein gepulvertes scharf getrocknetes Albumin in einem kalt gehaltenen geräumigen Mörser mit dem 14 bis 16fachen Gewicht gut abgekühltem, von salpetriger Säure vollständig befreitem Salpetersäuremonohydrat gut zusammenrieb oder in einer kalt gehaltenen Flasche gut durchschüttelte und nach 10 bis 15 Minuten die entstehende gelatinöse Masse sofort mit einer grofsen Menge Wasser behandelte, wodurch die unlösliche hellgelbe geschmacklose Verbindung sich ausscheidet. Wird die Gelatine mehrere

(1) J. pr. Chem. [2] **5**, 433; Chem. News **25**, 164.

Albuminderivate.

Stunden unterhalb 10° sich selbst überlassen, so entsteht unter Entwicklung einer beschränkten Menge Untersalpetersäure eine Lösung, die beim Verdünnen mit Wasser ein dunkelgelbes geschmackloses *Oxytrinitroalbumin* $\Theta_{72}\begin{matrix}H_{100}\\(N\Theta_2)_3\end{matrix}\left\{\begin{matrix}N_{16}\\(\Theta H)_2\end{matrix}\right\}(S\Theta_2 . \Theta H)\{\Theta_{27}$ niederschlägt. Das Trinitroalbumin löst sich in verdünnten Alkalien unverändert mit rothgelber Farbe und wird daraus wieder durch Säurezusatz in gelben Flocken niedergeschlagen. Die Lösung in concentrirter Salzsäure kann längere Zeit ohne bemerkbare Zersetzung gekocht werden. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure liefert nach längerem Erwärmen durch Wasserzusatz einen schwefelreicheren Niederschlag. Das Oxytrinitroalbumin verhält sich ähnlich.

Angebliche Umwandlung von Eweifs in Harnstoff.

H. Tappeiner (1) war durch die Entschiedenheit, mit welcher Béchamp (2) das Auftreten von Harnstoff unter den Zersetzungsproducten des Eiweifses durch übermangansaures Kali trotz der Widerlegung Städeler's (3) zu behaupten fortfuhr, veranlafst, diese Versuche zu wiederholen und ist dabei zu demselben Ergebnifs gelangt, welches Städeler und vor Kurzem auch Loew (4) erhalten hatten. In 4 Versuchen, die genau nach Béchamp's Vorschriften ausgeführt wurden, fand Er die Verbindung, die sich nach Béchamp gröfstentheils in Alkohol lösen und dann mit Salpetersäure eine Fällung von salpeters. Harnstoff geben soll, in Alkohol unlöslich und aus salpeters. Baryt bestehend, dem noch etwas organische Masse anhaftete. Nur in einem Falle gelang es Ihm, durch Alkoholbehandlung eine geringe Menge einer krystallinischen organischen Substanz zu gewinnen, die aber kein Harnstoff war.

(1) J. pr. Chem. [2] 4, 408; Chem. Centr. 1872, 21; Monit. scientif. [3] 2, 173. — (2) Jahresber. f. 1870, 899; vgl. auch Jahresber. f. 1871, 842. — (3) Jahresber. f. 1857, 537. — (4) Jahresber. f. 1870, 899.

Casein und Albumin.

Nach J. A. W a n k l y n (1) liefert Caseïn beim Kochen mit einer Lösung von übermangans. Kali 7 Proc. Ammoniak, Albumin dagegen 12 Proc.

Verbindung von Pflanzencaseïn mit Kupferoxyd.

H. R i t t h a u s e n (2) hat Verbindungen des Legumins, des Conglutins und des Glutencaseïns mit Kupferoxyd dargestellt, wie sie aus fast allen Flüssigkeiten, welche Proteïnstoffe gelöst enthalten, durch Kupfervitriollösung ausgefällt werden, sobald Säuren oder Aetzalkalien, die zur Auflösung verwandt wurden, nur in geringem Ueberschufs zugegen sind. Diese verschiedenen Formen des Pflanzencaseïns verhielten sich verschieden. Legumin zeigte sich nicht nur ganz unverändert, sondern auch sehr wenig löslich in Wasser in der Verbindung mit Kupferoxyd; Conglutin erlitt eine theilweise Zersetzung, wobei namentlich Ammoniak ausgeschieden wurde, und war etwas löslich in Wasser; Glutencaseïn wurde nur sehr wenig verändert, löste sich aber in Wasser in beträchtlicher Menge auf.

Conglutin, Oxydationsproducte.

R. P o t t (3) hat unter den Oxydationsproducten des Conglutins aus Lupinen durch übermangans. Kali die *Asparaginsäure*, wenn auch nur in geringer Menge, aufgefunden. Die sonstigen Oxydationsproducte sind aufser Blausäure, Ammoniak und Kohlensäure folgende, die bei allen Versuchen in wechselnden Mengen auftraten : 1) eine caseïnähnliche Substanz, welche durch Schwefelsäure aus dem Filtrat vom Manganhyperoxyd gefällt wurde und von der sich eine Kupferverbindung darstellen läfst; 2) flüchtige Fettsäuren, deren Barytsalze dargestellt wurden; 3) eine stickstoffhaltige Säure, deren Barytsalz gewonnen werden konnte; 4) syrupöse Massen, aus dem Filtrat der Barytsalze der stickstoffhaltigen Säuren durch Eindampfen erhalten, wahrscheinlich Gemische, ebenfalls stickstoffhaltig.

(1) Am. Chemist **2**, 387; im Ausz. Chem. Centr. 1872, 152 aus N. Jahrb. Pharm. **36**, 336. — (2) J. pr. Chem. [2] **5**, 215; Chem. Centr. 1872, 297. — (3) J. pr. Chem. [2] **5**, 355; **6**, 91.

Pflanzenchemie. Chemische Vorgänge in der Pflanze.

A. Emmerling (1) hat zur Aufklärung der chemischen Vorgänge in der Pflanze es sich zur Aufgabe gestellt, die Einwirkung der Pflanzensäuren auf diejenigen Mineralsalze zu studiren, welche für die Pflanzenernährung von Bedeutung sind, und zunächst die Einwirkung der Oxalsäure auf die salpeters. Salze des Kalks, Kali's, Natrons untersucht. Die Reaction zwischen *Oxalsäure* und *salpeters. Kalk* besteht darin, dafs die Oxalsäure einen Theil des Kalks in krystallinischer Form abscheidet, während Salpetersäure in Freiheit tritt. Die Menge des ausgefällten Kalks ist um so geringer, je gröfser die Verdünnung und je kürzer die Dauer der Einwirkung ist, jedoch selbst bei grofsen Verdünnungen (1 Aeq. = 28 Gew.-Th. Kalk und 1 Aeq. Oxalsäure in 200000 cbcm Wasser) relativ bedeutend und nähert sich bei hinreichender Dauer der Einwirkung vollständiger Fällung (nach 15 Min. waren 47·1 Proc., nach 18 St. 74·2 Proc., nach 70 St. 80·0 Proc., nach 168 St. 81·4 Proc. des vorhandenen Kalks ausgefällt). Die Entstehung des Niederschlags hört erst bei ungeheueren Verdünnungen auf, wo der Abscheidung schon durch die Löslichkeit des oxals. Kalks eine Grenze gesetzt wird. Die Abscheidung des oxals. Kalks wird nicht allein durch einen Ueberschufs von salpeters. Kalk, sondern auch von Oxalsäure vermehrt, während Salpetersäure lösend wirkt, und diese Lösungsfähigkeit der Salpetersäure kann durch Zusatz von Oxalsäure herabgedrückt werden. Da die genannten Stoffe jedenfalls auch in den Säften der Pflanze zusammentreffen, so wird hier dieselbe Reaction stattfinden und werden die Pflanzensäfte freie Salpetersäure enthalten. Eine Stütze dieser Ansicht liegt in der Uebereinstimmung der Krystallformen des gefällten oxals. Kalks mit denjenigen, in welchen derselbe in der Pflanze am häufigsten erscheint. Es sind diefs monoklinoëdrische Prismen von Orthoklasform, die

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 780.

eine aufserordentliche Neigung zur Zwillingsbildung besitzen und sich häufig zu jenen complicirten Krystallaggregaten vereinigen, welche der Botaniker als „Morgensterne“ bezeichnet. — Die theilweise Zersetzbarkeit der *salpeters. Alkalien* durch *Oxalsäure* wurde durch Diffusion in übergeschichtetes Wasser und Untersuchung der Zusammensetzung der oberen und der unteren Hälfte der Flüssigkeit nach mehreren Wochen erwiesen, wonach die obere Schicht einen Ueberschufs über die dem gefundenen Kali oder Natron äquivalente Menge Salpetersäure und die untere Schicht eine negative Abweichung ergab. — Den beobachteten Vorgängen verdankt der in Pflanzen so häufig beobachtete oxals. Kalk sowie auch das saure oxals. Kali seinen Ursprung und ihnen gemäfs ist die freie Salpetersäure ein in der Pflanze thätiges Agens, dem bei der Bildung der stickstoffhaltigen organischen Substanzen jedenfalls eine bedeutsame Rolle zufällt. Chemische Vorgänge in der Pflanze.

R. Sachsse (1) ist durch Untersuchung einiger chemischen Vorgänge bei der Keimung von Pisum sativum, der Erbsen, zu dem Ergebnifs gelangt, dafs das Verhältnifs zwischen dem ausgeathmeten Kohlenstoff und Sauerstoff einerseits und zwischen dem Kohlenstoff und der verschwundenen Stärke andererseits während der beobachteten beiden ersten Stadien des Keimprocesses ein constantes ist, von der Beschaffenheit, dafs auf 12 At. C, die während dieser Zeit aus ihrer Verbindung als Stärke in andere Verbindungen übergehen, 10 At. C als Kohlensäure ausgeathmet werden, und dafs auf diese 10 At. C während derselben Zeit 8 At. O ausgeathmet werden. Erbsen, Keimung.

A. Ladenburg (2) stellt die Vermuthung auf, dafs wenigstens ein Theil der Kieselsäure in den Pflanzenaschen erst durch die Verbrennung siliciumorganischer Verbin- Silicium in den Pflanzen.

(1) Chem. Centr. 1872, 137 bis 144. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 569.

dungen entstanden wäre, in denen das Silicium als Vertreter des Kohlenstoffs erscheine. Auch die reinste Cellulose besitzt einen geringen Silicatgehalt. Ebenso ergab der durch wiederholtes Fällen mit HCl gereinigte alkalische Auszug der Schachtelhalme *(Equisetum arvense)* in der nach der Dialyse zurückbleibenden Flüssigkeit beim Eindampfen reine Kieselsäure, welche beim Verbrennen mit Kupferoxyd nur 1 Proc. Kohlensäure lieferte.

Pflanzen-Bestandtheile. A. Baudrimont (1) fand für die nachverzeichneten sogenannten fetten Pflanzen die beigeschriebenen Mengen der Bestandtheile:

	Wasser und flüchtige Subst.	Organische Substanz	Mineral-substanz
Cactus peruvianus	0·9483	0·0462	0·0055
Agave gigantesque	0·8838	0·1085	0·0077
Crassula lactea	0·9092	0·0780	0·0128
Cactus triangularis	0·8832	0·1008	0·0160
Opuntia (unbestimmt)	0·9364	0·0464	0·0172
Sedum altissimum	0·8707	0·1090	0·0203
Portulacea oleracea	0·9096	0·0700	0·0204
Semper-vivum arboreum	0·8912	0·0863	0·0225
Cactus quinquangularis	0·8846	0·0928	0·0226
Cactus (unbestimmt)	0·9200	0·0572	0·0228
Aloë (unbestimmt)	0·7963	0·1768	0·0269
Opuntia volutina	0·9219	0·0485	0·0296
Sedum calcareum	0·8781	0·0919	0·0300
Opuntia coccinilifera	0·8913	0·0776	0·0311.

Berberizenbeeren. Graeger (2) hat die Früchte des *Sauerdorns, Berberis vulgaris,* untersucht. Es ergab sich folgende Zusammensetzung von 100 Th. Berberizenbeeren:

Schalen und Kerne	15·58
Freie Säure als Aepfelsäurehydrat	5·92
Frucht- oder Traubenzucker	4·67
Gummi	6·61
Aschenbestandtheile des Safts	0·06
Wasser	67·16
	100·00
Aschenbestandtheile der Schalen u. Kerne	2·20.

(1) Compt. rend. 74, 877. — (2) N. Jahrb. Pharm. 38, 201.

Es ist keine nachweisbare Spur von Citronensäure oder Weinsäure vorhanden; ebenso fehlt aller Gerbstoff, da der Saft durch Leimlösung nicht im geringsten getrübt wird.

Chlorophyll. T. A. Hartsen (1) kochte Chlorophyll $^1/_4$ Stunde mit wenig starker Kalilauge. Zu dem grünen Filtrat von auffallender Fluorescenz wurde Salzsäure gesetzt, wodurch bei der Neutralisation etwas Niederschlag entstand und bei weiterem Zufügen von Salzsäure sich die Farbe in ein lebhaftes Grasgrün änderte, während die Fluorescenz verschwunden war. Neutralisation mit kohlens. Kalk gab dann einen grauen Niederschlag, der nach dem Waschen mit Wasser aufgegossenen Alkohol mit dem schönsten Purpur färbt, der mit Grün und Carminroth prächtig fluorescirt. Hartsen nennt den zu Grunde liegenden Körper *Purpurophyll*. Dasselbe konnte nach neueren Untersuchungen von Hartsen (2) nur aus der Tinctur von *Potamogeton densus*, nicht aber mittels *Hedera Helix* erhalten werden. Derselbe empfiehlt, das Chlorophyll aus den durch etwas Alkohol von Wasser befreiten frischen Blättern durch Benzin auszuziehen und fand dasselbe regelmäfsig begleitet von einem gelben krystallisirenden Körper, dem *Chrysophyll*, welches unlöslich in Wasser ist, schwerlöslich in Petroleum, Kalilauge, Ammoniak, verdünnter Salzsäure und kaltem Alkohol, leichtlöslich in Aether, Benzin und Fett. Dasselbe sei ein Oxydationsproduct des Chlorophylls und möglicherweise identisch mit Fremy's (3) Phylloxanthin. Auch ein *Melanophyll* hat Hartsen durch Maceriren der grünen, beim Verdampfen des ätherischen Blätterauszugs bleibenden Masse mit wenig starker Salzsäure und Versetzen des dunkelbläulichgrünen Filtrats mit viel Wasser als schwarzen Niederschlag erhalten, welcher mit starker Salzsäure wieder die bläulichgrüne Flüssigkeit bildet.

(1) Pogg. Ann. **146**, 158; Chem. Centr. 1872, 522. — (2) Chem. Centr. 1872, 524. — (3) Jahresber. f. 1865, 586.

Chlorophyll.

E. Gerland (1) hat die Veränderung und Entfärbung des Chlorophylls untersucht, für welche die chemische Anziehung des Sauerstoffs und die Einwirkung des Lichts zusammenwirken müssen. Im Dunkeln oder bei Abschlufs des Sauerstoffs zeigt sich keinerlei Aenderung. Wird eine Chlorophylllösung der Luft und dem Licht ausgesetzt, so verbindet sich der Sauerstoff mit dem Chlorophyll, welches in modificirtes Chlorophyll überzugehen beginnt. Ist das Licht genügend stark, so unterbricht es diese Wirkung, welche einer Entfärbung des Chlorophylls Platz macht. Ist das Licht schwach, so geht die Oxydation weiter und das Chlorophyll vollendet seine Umwandlung in modificirtes. Reicht der Sauerstoff nicht aus, so ist die Modificirung nicht vollständig. Die Banden im Spectrum des Chlorophylls verschwinden sowohl bei der eigentlichen Entfärbung als beim Erbleichen. Das Chlorophyll wird nach Gerland entfärbt durch alle Strahlen, welche es bei einer Dicke von einigen Millimetern absorbirt.

Chromogen von Boletusarten.

H. Ludwig (2) hat Untersuchungen angestellt über das Chromogen des Boletus cyanescens und anderer auf frischem Bruche blau werdender Pilze, wonach dasselbe stickstoffhaltig ist und für ein besonderes bisher noch nicht isolirtes Product der Pilze erklärt werden mufs. — T. L. Phipson (3) hatte früher die intensive blaue Färbung der alkoholischen Lösung des gelben Farbstoffs von Boletus luridus u. s. w. durch Chlorkalk der Gegenwart von Anilin in den Geweben dieses Schwammes zugeschrieben. Derselbe (4) beschreibt jetzt, wie Er künstlich eine überaus ähnliche blaue Farbe aus Phenol erhalten habe.

Fisetin.

J. Koch (5) gelangte durch die Analyse des sorgfältig von rothem Farbstoff gereinigten Fisetins, welches Bolley (6)

(1) Arch. néerland. **7**, 1; Instit. 1872, 327. — (2) Arch. Pharm. [2] **149**, 107 bis 117. — (3) Jahresber. f. 1860, 348. — (4) Chem. News **25**, 301. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 285. — (6) Jahresber. f. 1864, 564.

für identisch erklärt hatte mit Quercetin, zu der Formel $C_{15}H_{10}O_6$ und analysirte auch das Acetyl-Substitutionsproduct $C_{15}H_5(C_2H_3O)_5O_6$. Mehr Acetyl einzuführen gelang nicht. Es unterscheidet sich sonach das Fisetin, wie auch das Luteolin, von der Quercetinsäure durch einen Mindergehalt von 1 At. O. Beim Schmelzen mit Alkali wurde eine geringe Menge weifser Nadeln erhalten, welche die charakteristische Reaction der Quercetinsäure zeigten.

F. A. Flückiger (1) führt einige Thatsachen vor, wonach das im Kino vorgefundene Pyrocatechin schon in der Mutterpflanze selbst vorhanden sei, deren durch Einschnitte in den Stamm gewonnenen und eingekochten Saft das Kino darstellt. Das Pyrocatechin wäre daher nachgewiesen in den Familien der Ampelideen *(Ampelopsis)* (2), Papilionaceen *(Marsupium, Butea)* und Myrtaceen *(Eucalyptus)*, und dürfte sich bei genauerer Prüfung noch weiter verbreitet zeigen. Brenzcatechin, Vorkommen.

S. Henschen (3) hat Beiträge zur Kenntnifs des Vorkommens von Amygdalin und der Entwicklung von Blausäure geliefert. Das zu untersuchende Material wurde fein vertheilt, mit Kreide in genügender Menge vermischt, mit einer emulsinartigen Substanz, z. B. grobem Roggenmehl versetzt — da süfse Mandeln nach den Untersuchungen von Henschen selbst Amygdalin enthalten und daher nicht zur Spaltung des in einer Pflanze möglicherweise befindlichen Glykosids Mandelemulsion benutzt werden darf, welche in gröfserer Menge an und für sich die Blausäurereaction giebt — und nach Zusatz von Wasser der Gährung überlassen. Es wurde dann mit der Flüssigkeit die Vorprüfung auf Blausäure mittels der Guajacreaction unternommen und im bejahenden Falle nach dem Verfahren Amygdalin, Vorkommen und Nachweis.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 1; Arch. Pharm. [2] **149**, 127; vgl. auch Gorup-Besanez, Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 47. — (2) Vgl. Gorup-Besanez, Jahresber. f. 1871, 816. — (3) N. Jahrb. Pharm. **38**, 1.

Amygdalin, Vorkommen und Nachweis. von **Almén** (1) weiter die Blausäure nachgewiesen. Aus der Anwesenheit der letzteren wurde auf die ursprüngliche Gegenwart von Amygdalin zurückgeschlossen. Dasselbe wurde gefunden in den *süfsen Mandeln*, in *Amygdalus nana*, in den Kernen von *Pyrus Malus* (Aepfeln), von *Pyrus communis* (Birnen), von *Pyrus Cydonia* (Quitten), von *Sorbus aucuparia* (Vogelbeeren), von *Sorbus latifolia*, in *Wicken;* dagegen nicht in den Früchten von Crataegus Virginica, von Rosa tomentosa, von Eugenia Pimentum, von Melonen. Die meisten der vorgenannten Pflanzen waren in Upsala im botanischen Garten gezüchtet. — Bezüglich der Aufhebung der Amygdalinspaltung durch Gährung wirken Mineralsäuren am stärksten, Pflanzensäuren schwächer und Gerbsäure, wenigstens zu 6 Proc., gar nicht.

Süfse Mandeln. H. **Ludwig** und E. **Scheitz** (2) fanden in den süfsen Mandeln neben fettem Oel, Eiweifsstoffen, Emulsin und Cellulose auch eine Glycose, ferner ein chromogenes Glycosid (gelb, mit alkalischer Lauge sich kirschroth färbend), kleine Mengen von Amygdalin und eisengrünender Gerbsäure.

Scharfe Stoffe. R. **Buchheim** (3) hat die von Ihm theilweise in Gemeinschaft mit Seinen Schülern bis jetzt erlangten Ergebnisse über die scharfen Stoffe zusammengestellt, für welch letztere als vorzüglichstes, wenn auch ihnen nicht allein zukommendes Merkmal sich anführen läfst, dafs sie auf verschiedenen Körpertheilen, besonders im Darmkanale oder auch auf der äufseren Haut, auf der Schleimhaut der Nase, der Luftröhre, kurz auf den meisten Applicationsstellen je nach der angewandten Menge einen höheren oder geringeren Grad von Entzündung erregen. In Folge der angestellten Beobachtungen betrachtet **Buchheim** die wirksamen Be-

(1) Jahresber. f. 1871, 945. — (2) Arch. Pharm. [3] **1**, 420. — (3) Archiv der Heilkunde **13**, 1 bis 42.

Scharfe Stoffe.

standtheile der nachverzeichneten Droguen als die Anhydride entsprechender Säuren. Dieselben stellen nach geeigneter Abscheidung harzartige Stoffe dar, welche in unverändertem Zustand keine Verbindungen eingehen, sich aber bei Gegenwart von Basen unter Aufnahme von Wasser in Säuren verwandeln. Diese Anhydride sind das *Euphorbinsäureanhydrid*, das scharfe *Euphorbiumharz* aus dem *Euphorbium*, dem ausgeflossenen an der Sonne getrockneten Milchsaft von *Euphorbia resinifera* Berg; *Mezereïnsäureanhydrid*, das scharfe Harz aus dem ätherischen Auszug der Seidelbastrinde, *Cortex Mezerei*; das *Podophyllinsäureanhydrid* aus dem *Podophyllin*, welches pharmaceutische Präparat in Nordamerika aus der Wurzel von *Podophyllum peltatum* L. gewonnen wird als gelbgrüner pulveriger noch zu trocknender Bodensatz durch Ausziehen mit Weingeist und Eingiefsen des nach dem Abdestilliren bleibenden Rückstands in eine gröfsere Wassermenge; das *Elaterinsäureanhydrid* aus dem *Elaterium*, dem Bodensatz des ausgeprefsten Saftes der unreifen Früchte von *Momordica Elaterium* L.; das *Jalapinsäureanhydrid*, das *Jalapin* (1), das Harz der Radix jalapae fusiformis oder Stipites jalapae, der Wurzeln von *Convolvulus Orizabensis* L., mit welchem der wirksame Bestandtheil des früher gebräuchlichen Scammoniums (2) für identisch angesehen wird und das nach den Untersuchungen von Zwingmann und Buchheim (1) sich als *Convolvulin* ferner findet in den Wurzeln von *Convolvulus arvensis* L., *Convolvulus sepium* L., *Convolvulus tricolor* L. und *Ipomoea purpurea* Lamarck; das *Turpethinsäureanhydrid*, das *Turpetin* (3), das Harz der Radix turpethi von Ipomoea Turpethum R. Br.; auch das krystallisirende *Anemonin* (4) aus dem Destillat der Herba Pulsatillae, des frischen Krautes

(1) Vgl. Jahresber. f. 1855, 692. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1858, 450. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1864, 591. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1850, 509.

von *Anemone pratensis* L. und anderer Pflanzen verhält sich wie das Anhydrid der Anemoninsäure. Buchheim macht die Annahme, dafs die erwähnten Anhydride bei der Berührung mit den Geweben des Organismus sich nicht mit dem Wasser, sondern statt desselben mit den eiweifsartigen Bestandtheilen der Gewebe verbinden mögen. Ferner bespricht Buchheim die wirksamen Bestandtheile der *Aloë*, das *Aloëtin*, und der *Fructus Colocynthidis*, das *Colocynthin*, deren Wirkungsweise noch wenig aufgeklärt ist, ebenso wie diejenige der *Senna*, Folia Sennae, des *Rhabarbers*, Radix Rhei, und der *Faulbaumrinde*, Cortex Frangulae.

Aloë. Nach F. A. Flückiger (1) ist das Aloïn der Zanzibar-Aloë nicht nur von dem Nataloïn (2) der Natal-Aloë, sondern auch von dem Stenhouse'schen Aloïn der Barbados-Aloë verschieden.

Barbados-Aloë. Ueber die Anwendung der Barbados-Aloë zur Darstellung von Barbaloïn und von Chrysamminsäure nach Tilden wurde S. 481 berichtet.

Aloïn. Wie Stenhouse vor mehreren Jahren ein Bromderivat des Aloïns der Barbados-Aloë erhalten hat, so ist jetzt von W. A. Tilden (3) ein Chlorsubstitutionsproduct dargestellt worden durch successives Eintragen einer Lösung von krystallisirtem Aloïn in rauchender Salzsäure in ein Gemisch von chlors. Kali und rauchender Salzsäure, Abwaschen der abgeschiedenen gelben Körner mit Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol. Die so erhaltenen glänzend gelben Prismen verlieren bei 120° ihr Krystallwasser. Die Analyse stimmte annähernd mit der Formel $C_{17}H_{15}Cl_3O_7$. Dieses *Chloraloïn* ist leichter löslich in Wasser als die entsprechenden Bromverbindungen und beständiger als das ursprüngliche Aloïn. Aus Ammoniak krystallisirt es beim

(1) Arch. Pharm. [2] **149**, 11; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. **21**, 551. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1871, 811. — (3) Chem. Soc. J. [2] **10**, 204; Chem. News **25**, 229; Zeitschr. Chem. 1871, 700.

Verdunsten des Ammoniaks nur wenig verändert wieder aus und löst sich in gewöhnlicher Salpetersäure ohne Farbenänderung. Das Aloïn liefert beim Behandeln mit Salpetersäure neben Oxalsäure und Pikrinsäure mehr als 30 Proc. seines Gewichts *Chrysamminsäure,* aber das Chloraloïn liefert beim Kochen mit Salpetersäure und salpeters. Silber nur Oxalsäure und Pikrinsäure ohne eine Spur von Aloëtinsäure oder Chrysamminsäure.

Curcumin.

Ivanow-Gajevsky (1) hat neue Thatsachen im Laufe Seiner (2) gegenwärtig noch nicht abgeschlossenen Untersuchungen über das Curcumin erhalten.

Queckenwurzeln.

H. Ludwig und H. Müller (3) haben in vorläufigen Untersuchungen der Queckenwurzeln (Graswurzeln, Rad. Graminis, den Rhizomen von Triticum repens L.) folgende Bestandtheile gefunden: 1) einen *stark links drehenden* (Frucht-) *Zucker;* 2) einen *rechts drehenden Zucker* (keinen Rohrzucker); 3) ein eigenthümliches, durch Spaltung links drehenden Zucker lieferndes und mit stickstoffhaltigen organischen Substanzen auf eigenthümliche Weise gepaartes *linksdrehendes Gummi;* 4) mit stickstoffhaltigen organischen Substanzen gepaarte süfs schmeckende Uebergangsproducte zwischen diesem Gummi und Fruchtzucker.

Mauerpfeffer.

E. Mylius (4) hat von dem Mauerpfeffer, Sedum acre L., die Auszüge mit Aether, mit Alkohol, mit kaltem und mit heifsem Wasser, mit Salzsäure, das aus demselben erhaltene Rutin und Quercetin sowie das Alkaloïd untersucht. Das bei 110° getrocknete Pulver des Mauerpfeffers enthielt 4·42 Proc. Wachs, rein weifs erhalten, und Chlorophyll; 2·20 Proc. in Aether lösliches Weichharz von saurer Natur; 12·80 Proc. Zucker, unkrystallisirbar, direct das Kupferoxyd zu Oxydul reducirend; 12·40 Proc. Rutin, saures Weichharz und äquivalente Mengen von Kalk, Magnesia und

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1102 (Corresp.). — (2) Vgl. Jahresber. f. 1870, 869. — (3) Arch. Pharm. [2] 150, 132 bis 147. — (4) Arch. Pharm. [3] 1, 97.

Kali; 30·56 Proc. Pflanzenschleim, Gummi und äpfels. Kalk; 37·62 Proc. Cellulose und unlösliche Substanzen; ferner ein Alkaloïd in unbestimmter Menge, dem die drastische Wirkung des Mauerpfeffers sowie sein beifsender Geschmack zugeschrieben werden. Hervorgehoben wird auch das Fehlen des Stärkmehls.

Kartoffel.

Raab (1) hat eine Reihe von Untersuchungen der verschiedensten Kartoffelsorten rücksichtlich ihres Gehalts an Stärkmehl und Trockensubstanz ausgeführt. Der Stärkmehlgehalt bewegt sich zwichen den Grenzen 8·8 und 26 Proc.; der Gehalt an Trockensubstanz zwischen 15·6 und 34 Proc.

Samen der gelben Lupine.

Ad. Beyer (2) fand in den Samen der gelben Lupine: in dem Alkoholauszug *Citronensäure* aber keine Aepfelsäure, ein in Alkohol lösliches *Gummi*, ein phosphorhaltiges *flüssiges Fett* in dem ätherischen Auszug und in dem Rückstand durch Behandeln mit Alkohol ein *festes Fett* von gröfserem Phosphorgehalt, als Bitterstoffe ein *Alkaloïd*, $C_{34}H_{36}N_2O_4$, dessen Platinsalz in Alkohol unlöslich ist, und ein zweites *Alkaloïd*, $C_{20}H_{23}NO_4$, dessen Platinsalz in Alkohol löslich ist. — Nach H. Ludwig (3) bestätigte K. Weinhold die schon von Anderen behauptete Thatsache, dafs die reifen Samen weder Stärkmehl noch Inulin enthalten. Die lufttrockenen Samen lieferten 0·905 Proc. Asche, nämlich 0·307 KO, 0·063 CaO, 0·211 MgO, 0·036 Fe_2O_3, PO_5, 0·246 PO_5, 0·042 Kieselsäure.

Kaffeebaum.

H. Ludwig (4) hat, unterstützt von mehreren Seiner Schüler, die Aschen von verschiedenen Theilen des Kaffeebaums Brasiliens analysirt. Die Menge der Phosphorsäure steigt von der Wurzel des jungen Kaffeebaums bis zur Frucht und ihren einzelnen Theilen. Dieselbe wächst aber in den Wurzeln älterer Bäume, geht also den späteren

(1) N. Jahrb. Pharm. **37**, 204. — (2) Arch. Pharm. [3] **1**, 40 bis 53. — (3) Arch. Pharm. [3] **1**, 494. — (4) Arch. Pharm. [3] **1**, 482.

Vegetationen, den Blättern und Früchten jedenfalls verloren. Auch eine Analyse einer Erde aus dem brasilianischen Urwald ist beigefügt.

Aubert (1) fand, theilweise in Gemeinschaft mit Haase, in den rohen Kaffeebohnen 0·709 bis 0·849 Proc. Caffeïn durch Behandlung mit Chloroform, welche eine gröſsere Ausbeute zu geben scheint. Bei übermäſsig starkem Brennen derselben geht doch nur wenig Caffeïn verloren, nur 0·144 Proc. Der dunkel geröstete Kaffee enthält 0·927 Proc., der schwach gebrannte hingegen 0·987 Proc. Caffeïn. Es wird aber aus den stark gebrannten Bohnen das Caffeïn vollständiger ausgezogen als aus den schwach gebrannten. Im Ganzen bleibt kaum $^1/_5$ des Caffeïns im Satze zurück. In stark gerösteten Bohnen ist die Gesammtmenge der extrahirbaren Substanzen genau so groſs wie in schwach gerösteten, doch wird aus den ersteren durch Filtriren mehr Extract gewonnen als aus den letzteren. Eine Tasse guten Kaffee's, aus 1 Loth aufgegossen, und eine Tasse guten Pecco-*Thee's*, aus 5 bis 6 g Theeblättern bereitet, ergaben genau gleiche Mengen von 0·1 bis 0·12 g Caffeïn. Entsprechend groſse Dosen Caffeïn erzeugten bei Säugethieren und Fröschen eine erhöhte Reflexerregbarkeit und Starrkrämpfe. Künstliche Respiration macht das Gift unschädlich. Die wichtigste Wirkung des Caffeïns erstreckt sich auf das Herz, das dadurch zum Stillstand gebracht werden kann; in kleineren Portionen vermehrt es die Zahl der Pulsschläge sehr bedeutend, während der Blutdruck in den Gefäſsen sinkt, wodurch die Arbeit des Herzens trotz groſser Frequenz nur von geringem Nutzeffect ist. Die belebende Wirkung, welcher der Kaffee seine Popularität verdankt, ist noch nicht erklärt. Kaffee.

C. Kraus (2) hat auf Veranlassung von A. Vogel Thee.

(1) Dingl. pol. J. **206**, 500; Am. Chemist **3**, 181; Pharm. J. Trans. [3] **3**, 487. — (2) N. Rep. Pharm. **21**, 327.

schwarzen Thee mit 135 Thl. kochendem Wasser 1/4 Stunde lang ausgezogen. Der Abguſs ergab 23·5 Proc. Extractgehalt des Thees. Das getrocknete Theeextract enthielt 2·8 Proc. Stickstoff, der ausgelaugte Rückstand 3·58 Proc.

Hopfen.

Nach Hopfenanalysen von A. Muntz (1) waren am 17. September, zur Zeit der Ernte, von 6316 Pflanzen, welche 1 Hectar Hopfenfeld am Fuſse des Liebfrauenbergs bei Wörth enthielt, folgende Bestandtheile assimilirt worden :

Wasser	11270·270 k	Phosphorsäure	22·699 k
Kohlenstoff	2624·861	Magnesia	24·852
Wasserstoff	315·547	Kali	41·812
Sauerstoff	2011·893	Natron	0·455
Stickstoff	91·141	Nichtbestimmte Mineralsubstanzen	138·278

Cocus- und Bankulnüsse.

Nallino (2) theilt Analysen von Cocusnüssen und von Bankulnüssen (candle-nuts, Früchte von Aleurites triloba Forst.) mit. In den Mandeln wurde gefunden :

	Cocus	Bankul
Wasser	5·80	5·25
Fett, durch CS_2 ausgezogen . . .	67·85	62·97
Cellulose und sonstige org. Subst.	24·80	28·99
Asche	1·55	2·79.

Citronen.

A. Cossa (3) hat die Asche der Blätter und der Früchte des Citronenbaums analysirt und zwar von letzteren diejenige der Rinde, des Zellgewebes, der Samenkörner und des Zuckersafts gesondert. Ingleichen macht Derselbe einige Mittheilungen über die Zusammensetzung des Bodens.

Lobarsäure, eine neue Flechtensäure.

W. Knop (4) hat in der dunkeln Flechtenvarietät Parmelia saxatilis, β-phaeotropa Wallroth, Lobario adusta Hoffmann vom Fichtelgebirge eine neue Flechtensäure gefunden, die Lobarsäure $C_{17}H_{16}O_5$, die also in ihrer Zusam-

(1) Compt. rend. 74, 1044. — (2) Gazz. chim. ital. 1872, 257; im Ausz. Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 731 (Corresp.). — (3) Gazz. chim. ital. 1872, 385. — (4) Chem. Centr. 1872, 172.

mensetzung der Evernsäre $C_{17}H_{16}O_7$ nahe steht. Man zieht dieselbe mit Aether aus der Flechte aus, dunstet den Aether ab, löst in siedendem absolutem Alkohol und mischt etwas Benzol bei, beim Abdunsten schiefsen dann warzenförmige Conglomerate an, welche aus dünnen Krystallblättern zusammengesetzt sind und durch mehrmalige Wiederholung derselben Operation gereinigt werden. Versetzt man die Lösung der Säure in absolutem Alkohol mit der wässerigen Lösung von essigs. Kupferoxyd und darauf mit Wasser, so entsteht ein grüner Niederschlag, der nach dem Trocknen beim Glühen zuerst deutlich den Geruch nach Essigsäure erkennen läfst und also kein reines Kupfersalz, sondern ein Gemenge desselben mit basisch-essigs. Kupferoxyd ist. Die Säure ist kaum noch eine solche zu nennen, sie ist vielleicht besser schon als ein krystallisirtes Harz zu bezeichnen. Bei 48 stündigem Stehen unter Druck von Ammoniakgas zeigte sich keine Gewichtszunahme oder äufsere Veränderung. Die Säure ist geschmacklos und in Wasser ganz unlöslich. Beim Uebergiefsen mit Baryt- oder Kalkwasser bleibt sie ungelöst, wird aber beim Kochen mit Barytwasser flockig. Löst man die Säure in wässerigem oder weingeistigem Ammoniak, so erhält man eine farblose Flüssigkeit, die an der Luft rosenroth wird. Beim Eintrocknen bleibt dann ein amorpher violettbrauner Rückstand von demselben Farbenton wie der Thallus der Flechte. Die Lösung in Kalilauge nimmt zunächst eine rein gelbe Färbung an, die dann unrein wird und zuletzt in Rosenroth übergeht. Läfst man die so gefärbte Flüssigkeit auf Porcellan eintrocknen, so erscheint der Rückstand in dünnen Schichten violett, in dickeren braunviolett, gerade so wie die natürliche Färbung des Flechtenthallus. Beim Anrühren mit Chlorkalk und wenig Wasser tritt keinerlei Röthung oder besondere Färbung der Säure ein. Lobarsäure, eine neue Flechtensäure.

L. Saint-Martin (1) hat aus dem Santonin $C_{30}H_{18}O_6$ Santonin, Santonol.

(1) Compt. rend. 75, 1190.

Santonin, Santonol. ein einatomiges Phenol $C_{30}H_{18}O_2$, das Santonol, dargestellt. 1 Th. Santonin wurde mit 4 Th. gepulvertem Zink im Wasserstoffstrom erhitzt. Es verdichtete sich an den kälteren Theilen der Glasröhre eine dicke gelbbraune neutral reagirende Flüssigkeit, welche sich nach mehreren Tagen mit nadelförmigen Krystallen erfüllte. Nach abermaliger Destillation trennte sich das Destillat wiederum in einen krystallisirten und in einen flüssigen Antheil, welche isomer sind. Das *krystallisirte* Santonol bildet eine stearinähnliche Masse, welche gegen 135° schmilzt. Es ist unlöslich in Wasser, sehr löslich in Alkohol und Aether. Schwefelsäure bildet mit ihm eine Sulfosäure, deren Barytsalz löslich ist. Das *flüssige* Santonol ist sehr veränderlich, bräunt sich an der Luft und zeigt gleiche Löslichkeit wie das feste, mit dem es offenbar gesättigt ist.

Vanillasäure. P. Carles (1) hat die nähere Untersuchung der Vanillasäure (2) aufgenommen. Es wurde die Vanillasäure, welche sich auf dem Boden der Gefäfse ansammelt, in welchen man die von ihr reifartig bedeckte Vanille aufbewahrt, in heifsem Wasser gelöst, durch Thierkohle entfärbt und mehrmals umkrystallisirt. Bei langsamem Erkalten scheiden sich durchscheinende farblose Prismen aus, welche eine Länge von über 2 cm erreichen können. Frisch und rein sind dieselben von sehr schwachem Geruch, der sich aber durch Erwärmen steigert, und von pikantem Geschmack. Die Vanillasäure $C_{16}H_8O_6$ schmilzt zwischen 80 und 81°, ist sublimirbar, destillirt aber aus einer Röhre nur schwierig gegen 280° unter Verharzung. Sie ist sehr löslich in der Kälte in Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Oelen; bei 15° löst Wasser 1·20 Proc., in der Siedehitze sehr reichliche Mengen. Sie zersetzt die Dicarbonate, sättigt vollständig die alkalischen Basen in

(1) Bull. soc. chim. [2] **17**, 12; Pharm. J. Trans. [3] **3**, 405. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1864, 612.

der Kälte, die alkalischen Erden in der Wärme. — Das der Elementaranalyse unterworfene *vanillasaure Blei* $C_{16}H_7PbO_6$ bildet sich durch Eingiefsen einer Lösung von neutralem Bleiacetat in eine warme wässerige Vanillasäurelösung als ein weifser in der Wärme löslicher und beim Erkalten büschelförmig krystallisirender Niederschlag, der getrocknet gelb aussieht und einen schwach aromatischen Geruch besitzt. Siedendes Wasser zersetzt denselben sehr leicht in löslicheres saures Salz und harzige basische Salze. — *Vanillasaure Magnesia* $C_{16}H_7MgO_6$ erhält man durch doppelte Zersetzung von frischem Baryumvanillat und schwefels. Magnesia oder durch Sättigen der Vanillasäurelösung bei 100° mit caustischer oder kohlensaurer Magnesia beim langsamen Erkalten in farb- und geruchlosen Krystallen, welche wenig löslich sind in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. — *Vanillasaures Zink* erhält man durch doppelte Zersetzung mit Zinksulfat oder durch Sättigung der Vanillasäure in der Wärme mit Zinkoxyd oder -carbonat nach einiger Zeit in der Form eines weifsen krystallinischen Niederschlags, der in den verschiedenen Lösungsmitteln unlöslich ist und sich nur sehr wenig in siedendem Wasser löst. — Die vorstehenden Salze konnten allein leicht erhalten werden und sind wenig veränderlich an der Luft. Die Verbindungen mit Ammoniak, Natron, Kali, Kalk, Baryt bräunen sich rasch an der Luft und hinterlassen beim Verdampfen ihrer farblosen Lösungen im luftleeren Raum schliefslich nur einen schwärzlichen, undeutlich krystallisirten Rückstand. — *Monojodvanillasäure* $C_{16}H_7JO_6$: Eine Lösung von 2 g Vanillasäure in 50 g Wasser wurde gemischt mit einer Lösung von 1·50 g Jod in 50 g Alkohol und 24 Stunden auf ungefähr 50° erwärmt, wonach die farblos gewordene sehr saure Flüssigkeit erfüllt war mit perlmutterartigen weifsen Krystallen, welche zweimal aus Alkohol umkrystallisirt wurden, in dem sie in der Kälte wenig löslich sind wie in Aether. Sie schmelzen bei 174°, sublimiren unzersetzt und riechen schwach. — *Dijodvanillasäure*

Vanillasäure.

Vanillasäure. $C_{16}H_6J_2O_6$ wird durch überschüssiges Jod in Form perlmutterartiger farbloser Krystalle erhalten, welche wenig löslich sind in siedendem Wasser, unlöslich in kaltem Chloroform, löslich in Alkohol und Aether in der Wärme. — *Monobromvanillasäure* $C_{16}H_7BrO_6$ wurde durch allmäligen Zusatz von Brom in geringem Ueberschufs unter Abkühlung zu einer lauwarmen concentrirten wässerigen Vanillasäurelösung dargestellt. Der sofort gebildete Niederschlag wurde von der Mutterlauge getrennt, in Alkohol gelöst und mit Quecksilber geschüttelt. Nach dem Filtriren, Eindunsten, Umkrystallisiren aus Alkohol und schliefslich aus siedendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle erhält man perlmutterartige geruchlose, leicht gelbe Krystalle, welche sehr wenig löslich sind in kaltem Wasser, löslicher in Alkohol, Aether, Chloroform, bei 161° schmelzen und unzersetzt sublimiren. Die Mutterlauge enthält ein braunes gummiartiges Product, welches sehr wenig durch Silbersalze gefüllt wird und unreine Dibromvanillasäure oder wenigstens eine Mischung höher gebromter Producte zu sein scheint. — Durch Behandlung der Vanillasäure mit *Chlor* konnten krystallisirte Chlorsubstitutionsproducte nicht erhalten werden. — *Einwirkung von schmelzendem Kali:* Es wurden 6 g Vanillasäure nach und nach zu schmelzendem Kali gefügt, bis an einem Punkte Entzündung eintrat. Die kaum gelbe Masse wurde nach dem Erkalten in mit Chlorwasserstoff übersättigtem Wasser gelöst und mit Aether geschüttelt, nach dessen Verdunsten kleine warzenförmige Krystalle blieben, welche durch zweimaliges Umkrystallisiren aus siedendem Wasser gereinigt wurden. Die neue, prismatisch krystallisirte, weifse, geruchlose, bei 169° schmelzende, unzersetzt sublimirbare Säure ist sehr löslich in siedendem Wasser, wenig in kaltem, löslich in Alkohol und in Aether, sättigt genau die Basen, mit welchen einige krystallisirte Salze entstehen. Die Lösung ändert nicht die Farbe durch reine Eisenoxydulsalze, aber bei Gegenwart von Spuren von Oxyd entsteht eine sehr intensive grüne Färbung, die

durch Salpetersäure, Chlor, schweflige Säure zerstört wird. Carles schlägt den Namen *Oxyvanillasäure* vor, deren theoretisches Aequivalent 168 beträgt, während 168·03 bis 168·34 aus dem Barytsalz gefunden wurde. — *Einwirkung von Jodwasserstoff:* Eine Mischung von 4 g Vanillasäure und 20 g rauchender Jodwasserstoffsäure wurde in zugeschmolzener Röhre 30 Stunden lang auf 100° erhitzt. Die fractionirte Destillation des braunen Products ergab zwischen 42 und 44° eine sehr bewegliche Flüssigkeit von größerer Dichte als Wasser und von 89·44 Proc. Jodgehalt; dieselbe war *Methyljodid,* welches 89·44 Proc. Jod verlangt. Der von überschüssigem Jod und von Jodwasserstoff befreite Rückstand war schwarz, unkrystallisirbar und jodhaltig.

H. Böhnke-Reich (1) hat einige Beobachtungen über Pikrotoxin angestellt. — H. Ludwig (2) hat Zusätze dazu gegeben. Pikrotoxin.

J. Wiesner (3) theilt mikroskopische Beobachtungen über Guarana, einer aus den Früchten von Paullinia sorbilis (4) bereiteten Drogue, mit, deren Aufguſs in Brasilien als Genuſsmittel dient. Nach denselben und denjenigen an unveränderten Samen waren zur Bereitung der untersuchten Guaranasorten entweder völlig reife oder doch der Reife sehr nahe Samen verwendet worden. Guarana.

Rabuteau (5) hat in den gegen Wechselfieber angewandten Blättern von Eucalyptus globulus (6) kein Alkaloïd gefunden. — Papillon (7) bespricht die verschiedenen Eigenschaften von Eucalyptus, die daraus dargestellten Präparate und deren medicinische Anwendung. Eucalyptus globulus.

(1) Arch. Pharm. [3] 1, 498. — (2) Daselbst 506. — (3) Mikroskopische Untersuchungen von J. Wiesner, Stuttgart, S. 80 bis 86. — (4) Vgl. bezüglich des Caffeïngehalts Stenhouse, Jahresber. f. 1856, 815 (1) und bezüglich der Zusammensetzung überhaupt sowohl der Drogue wie der Früchte Peckolt, Jahresber. f. 1866, 708. — (5) Compt. rend. 75, 1031; Pharm. J. Trans. [3] 2, 463. — (6) Vgl. Cloëz, Jahresber. f. 1870, 587. — (7) Monit. scientif. [3] 2, 553; im Ausz. Chem. News 26, 62.

Quinoa.

M. C. Cooke (1) hat die bitteren Samen der hauptsächlich in kleineren Mengen in den Gärten von Lima gepflanzten rothen Quinoa analysirt :

	Proc.		Proc.
Wasser	16·01	Caseïn u. wenig unlösliches Eiweifs	7·47
Stärke	38·72	Unlösliches Eiweifs und andere Proteïnstoffe	11·71
Zucker und Extractivstoffe	5·12	Pflanzenfaser	7·99
Gummi	3·94	Unorganische Substanz	4·23
Oel	4·81		

Condurango.

Unter dem Namen Condurango kommen im Handel zwei ganz verschiedene Droguen vor. Die eine, von Venezuela aus eingeführte, besteht aus den geschnittenen Stengeln von Mikania Guaco, die andere, meist von Chili aus über Hamburg eingeführte, ist von unbekannter Abstammung. G. Vulpius (2) hat von letzterer die Asche, die Auszüge mit Aether, mit Weingeist, mit Wasser, mit Chlorwasserstoffsäure, mit Kalilauge untersucht und kommt zu dem Schlufs, dafs, wenn sich überhaupt das Bedürfnifs nach einer die wesentlichen Bestandtheile enthaltenden Arzneimittelform geltend machen sollte, wohl in erster Reihe an eine mit starkem Alkohol herzustellende Tinctur gedacht werden müsse, da eine ernstliche medicamentöse Wirkung wohl auf den nicht unbeträchtlichen Gehalt an zwei verschiedenen eigenthümlichen Harzen zurückzuführen sein dürfte. — Triana (3) spricht von der Anwendung des Condurango gegen Schlangenbifs, Krebs, Syphilis und nennt die Pflanze des Staates Ecuador gonolobus Condurango. — Auch Uloth (4) hat die beiden Sorten von Condurango botanisch untersucht und erwähnt in Hospitälern angestellte Versuche, wonach dieses Mittel auch nicht die geringste Wirkung gegen Krebsschaden habe.

(1) Pharm. J. Trans. [3] **3**, 281. — (2) N. Jahrb. Pharm. **37**, 193 bis 203; 257 bis 268; Monit. scientif. 1872 [3] **2**, 642 bis 650. — (3) Monit. scientif. 1872 [3] **2**, 650. — (4) N. Jahrb. Pharm. **37**, 65.

J. Jobst (1) macht einige Mittheilungen über das einheimische Opium von 1871. Der orientalische Mohn ergab an Opium eher weniger als die einheimische Pflanze; im Morphingehalt sind jedoch beide Sorten Opium annähernd gleich, indem orientalisches 12·6 Proc., einheimisches 12·8 Proc. ergab. Dagegen liefert der importirte asiatische Mohn in wärmerem Boden einen ungleich bedeutenderen Samenertrag. Opium.

G. W. Kennedy (2) hat den Feuchtigkeitsgehalt einer grofsen Zahl lufttrockener Droguen, von Kräutern, Wurzeln, Rinden u. s. w. bestimmt. Derselbe bewegt sich zwischen den Grenzen 8·25 und 18 Proc. Droguen, Feuchtigkeitsgehalt.

H. Ludwig (3) theilt die Beschreibung und Prüfung der im Handel vorkommenden Sorten Benzoëharz nebst Bestimmung der darin vorkommenden Benzoësäure und Zimmtsäure mit in Form der Beantwortungen dieser Preisfrage durch Lehrlinge. Benzoëharz.

J. H. Gladstone (4) hat Seine (5) früheren Untersuchungen über ätherische Oele fortgesetzt. Der früheren Zusammenstellung der physikalischen Eigenschaften fügt Er noch folgende bei : Aetherische Oele.

	Spec. Gew.	Temperatur	Brechungsindex		
			A	D	H
Citronenöl	0·8914	10°	1·4729	1·4797	1·5011 ?
Lign-aloëöl	0·8702	18	1·4620	1·4679	
Pimentoöl	1·0374	10	1·5229	1·5325	1·5660 ?
Vitivertöl	1·0070	19·5	1·5147	1·5218	

Das hellgelbe *Citronenöl* wird von den Blättern von Citrus Limonum erhalten, beginnt bei 155° zu sieden, aber die Hauptmasse besteht aus einer Flüssigkeit vom Siedepunkt 166 bis 168°, dem spec. Gewicht 0·8549 bei 19·5°, dem

(1) Dingl. pol. J. **204**, 79; **206**, 508; theilweise N. Rep. Pharm. **21**, 1. — (2) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. **21**, 563 aus Am. J. Pharm. 1872, **44**, 158. — (3) Arch. Pharm. [2] **150**, 205. — (4) Chem. Soc. J. [2] **10**, 1. — (5) Jahresber. f. 1863, 545.

Aetherische Oele.

Brechungsindex 1·4680 für A. *Lign-aloë* soll von dem Holz eines grofsen Baumes in Mexiko stammen, es ist farblos und von angenehmem Geruch. Der Hauptheil destillirt bei etwa 200° über. *Pimentoöl,* ein beifsendes, von den Blättern von Myrtus Pimenta stammendes Oel, beginnt bei etwa 197° zu sieden und das Thermometer steigt allmälig bis 242°. Der erste Antheil ist theilweise unlöslich in Kali, der zweite wird dadurch ganz gelöst. Rectificirt zeigt es den Siedepunkt 243°, das spec. Gew. 1·0436 bei 12·5°, den Brechungsindex 1·5281 für A und riecht wie *Eugensäure.* Es ist sonach im Wesentlichen dasselbe wie Nelkenöl. *Vitivertöl* ist roh sehr zähe und von dunkelbrauner Farbe. Nach wiederholten Destillationen besteht es hauptsächlich aus einer zwischen 280 und 283° siedenden Flüssigkeit von bräunlichgrüner Farbe, die einen durch Natrium zersetzbaren und einen dadurch unveränderlichen Körper enthält. — Die *Kohlenwasserstoffe* der ätherischen Oele zerfallen in drei polymere Gruppen $C_{10}H_{16}$, $C_{15}H_{24}$, $C_{20}H_{32}$. Die erste Gruppe soll den gröfseren Theil der Kohlenwasserstoffe umfassen, wie Terpentinöl, Orangeöl, Kümmelöl, Muskatnufsöl, Anisöl, Thymianöl, Myrthenöl und 20 andere; die zweite diejenigen von Nelken, Rosenholz, Cubeben, Calmus, Cascarilla uud Patchouli, wozu noch das Oel von Cedernholz, von Santelholz und von Vitivert kommen; die dritte Gruppe ist durch das Colophonium vertreten. Die drei Gruppen unterscheiden sich durch folgende Eigenschaften:

Formel	$C_{10}H_{16}$	$C_{15}H_{20}$	$C_{20}H_{32}$
Dampfdichte	4·7	7·1	
Flüssigkeitsbeschaffenheit	klar	zäh	sehr zäh
Spec. Gewicht bei 20°	0·846 bis 0·880	0·904 bis 0·927	0·939
Brechungsindex für A bei 20°	1·457 bis 1·467	1·488 bis 1·497	1·5084
Dispersion	ungefähr 0·027	ungefähr 0·029	0·031
Siedepunkt	160 bis 176°	249 bis 260°	315°
Wirkung der Schwefelsäure	polymerisirend	zweifelhaft	Röthe

Aetherische Oele.

Formel	$C_{10}H_{16}$	$C_{15}H_{24}$	$C_{20}H_{32}$
Löslichkeit in wässerigem Alkohol	reichlich löslich	wenig löslich	unlöslich
Verbindung mit HCl	$C_{10}H_{16}$, 2 HCl und $C_{10}H_{16}$, HCl	$C_{15}H_{24}$, 2 HCl und in geringeren Mengen	in sehr geringer Menge

Von *sauerstoffhaltigen Oelen* hat Gladstone fast ausschliefslich neutrale mit nur 1 At. Θ untersucht. Für das *Citronellol*, den durch wiederholte fractionirte Destillation gereinigten sauerstoffhaltigen Hauptbestandtheil von *Citronellaöl*, wurde die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}\Theta$ gefunden. Der sauerstoffhaltige Bestandtheil von *Wurmholzöl*, das *Absinthol*, soll ebenfalls die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}\Theta$ haben, aber seine physikalischen Eigenschaften sind sehr verschieden, wie nachfolgende Zusammenstellung zeigt :

	Spec.Gew. bei 20°	Siedepunkt	Brechungsindex A bei 20°	Dispersion	Spec. Brechungsvermögen	Circularpolarisation
Citronellol, Penang	0·8742	200°	1·4563	0·0251	5219	—
" Ceylon	0·875	200°	1·4594	0·0262	5251	—13
Absinthol	0·92	217°	1·4543	0·0243	4903	+134

Cajeputöl des Handels soll aus den Blättern von Melaleuca Leucodendron bereitet werden, aber die nämliche sauerstoffhaltige Verbindung *Cajeputol* $C_{10}H_{18}\Theta$ ist offenbar der Hauptbestandtheil der Oele von den Blättern von Melaleuca ericifolia und Melaleuca linarifolia wie von Eucalyptus oleosa. Dieselbe läfst sich unverändert über metallischem Natrium destilliren und konnte so von anderen sauerstoffhaltigen Producten befreit werden, wonach sich nachfolgende physikalische Eigenschaften ergaben :

	Spec.Gew. bei 20°	Siedepunkt	Brechungsindex bei 20°	Dispersion	Circularpolarisation
Cajeput	0·9160	174°	1·4532	0·0213	—2 ?
Melaleuca ericifolia	0·8960	173°	1·4560	0·0239	+30
Melaleuca linarifolia	0 8985	173°	1·4651	0·0263	+11
Eucalyptus oleosa	0·9075	171° bis 176°	1·4563	0·0227	+10

Das *Carvol* $C_{10}H_{14}\Theta$ ertheilt dem *Kümmelöl* seinen besonderen Wohlgeruch und scheint auch der sauerstoffhaltige

Aetherische Oele. Körper des *Pfeffermünz-* und des *Muskatnufsöls* damit isomer zu sein, welche als *Menthol* und *Myristicol* bezeichnet wurden. Auch das *Dillöl* enthält eine mit dem Carvol isomere oder vielleicht identische Substanz. Man erhält die sauerstoffhaltigen Oele in unvollkommener Weise durch fractionirte Destillation oder indem man durch Behandlung mit alkoholischem Schwefelammonium die krystallisirende Schwefelwasserstoffverbindung, die allein das Muskatnufsöl nicht liefert, darstellt und aus dieser durch Alkali das ursprüngliche Oel wieder abscheidet. Menthol I war durch fractionirte Destillation, Menthol II aus der Schwefelwasserstoffverbindung bereitet:

	Spec. Gew. bei 20°	Siedepunkt	Brechungsindex A bei 20°	Dispersion	Refractionsäquivalent	Circularpolarisation
Carvol	0·9530	227°	1·4886	0·0345	51·26	+145°
Dill-Carvol	0·9562	—	1·4891	0·0333	51·15	+108°
Menthol I	0·9515	225°	1·4839	0·0326	50 86	—103°
Menthol II	0·9394	225°	1·4791	0·0311	51·00	—114°
Myristicol	0·9466	224°	1·4848	0·0312	51·21	+81°

Die extremen Eigenschaften des *Cassiaöls* in Bezug auf Brechung und Dispersion hängen von dem *Cynnamylwasserstoff* C_9H_8O ab, der unter Anwendung von schwefligs. Natron dargestellt wurde und dessen physikalische Eigenschalten Gladstone (1) schon früher angegeben hat. — Die sauerstoffhaltigen, mehr oder weniger vollkommen abgeschiedenen Bestandtheile der nachverzeichneten Oele zeigten die beigeschriebenen Eigenschaften :

Sauerstoffhaltiges Oel von	Spec. Gew.	Siedepunkt	Refractionsindex A	Dispersion	Rotation
Rose	0·881	216°	1·4647	0·0288	—
Indischem Geranium	0·884	—	1·4692	0·0295	—3
Atherosperma Moschatum	1·0386	224°	1·5143	0·0460	+10
Lign-aloës	0·8640	200°	1·4601	0·0280	—

(1) Jahresber. f. 1870, 169.

E. Histed (1) fand in verschiedenen Proben von Cajeputöl von hell- bis tiefgrüner Farbe Kupfer. Durch Destillation wurde ein vollkommen farbloses Product erhalten, welches aber leicht auf metallisches Kupfer einwirkte und sich dadurch wieder ganz grün färbte. Cajeputöl.

Nach R. Baur (2) bildet die Gefrierfähigkeit des Rosenöls ein handelsübliches Beurtheilungsmittel und zwar in sofern mit grofsem Unrecht, als nur das Elaeopten den specifischen Geruch besitzt, dagegen aber das die Erstarrungsfähigkeit bedingende Stearopten geruchlos ist. Baur versuchte nun aus schwach frierendem, an Stearopten armem Rosenöl, welches unsinniger Weise schlechter bezahlt wird, durch Zusatz eines aus dem Elaeopten künstlich erzeugten Stearoptens ein höher frierendes, campherreicheres und höher verkäufliches Product darzustellen. Es gelang Demselben ein durch Ausfrierenlassen des Stearoptens möglichst vollständig von letzterem befreites, bei —15° keine Spur von Krystallisation zeigendes und in 75 procentigem Alkohol klar lösliches Elaeopten durch Behandlung mit Zink und einer schwach sauren Lösung von concentrirter Salzsäure in Alkohol wirklich in Stearopten zurück zu verwandeln, welches einen Schmelzpunkt von 33° zeigte, wie das natürliche. Rosenöl.

H. Ludwig (3) hat eine Zusammenstellung von Beobachtungen über das Wachs einer grofsen Anzahl von Pflanzen gegeben. Pflanzenwachs.

F. A. Hartsen (4) hat aus den Blumen von *Clandestina rectiflora* mit Aether ein sublimirbares Stearopten ausgezogen, welches auch in Weingeist sich löst und fast unlöslich in Wasser und verdünnter Salzsäure ist. Stearopten.

W. Wenzell (5) beschreibt einen neuen Kohlen- Abieten.

(1) Pharm. J. Trans. [3] **2**, 804. — (2) Dingl. pol. J. **204**, 253. — (3) Arch. Pharm. [3] **1**, 193 bis 219. — (4) Chem. Centr. 1872, 524. — (5) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. **21**, 545 aus Am. J. of Pharm. Febr. 1872, 97.

Abieten. wasserstoff, das Abieten, das Product der Destillation des terpentinartigen Ausflusses der in Californien einheimischen Pinus sabiniana Dougl., der Nufsfichte oder Gräberfichte. Durch nochmalige Destillation des rohen Oels, welches auch in den letzten 8 bis 10 Jahren unter dem Namen Abieten, Erasin, Aurantin, Theolin u. s. w. zur Entfernung von Fettflecken Handelsartikel geworden ist, wurde ein bei 101° siedendes farbloses dünnflüssiges, durchdringend riechendes Product erhalten vom spec. Gewicht von nur 0·694 bei 16·5°, welches sich leicht entzündet und mit weifser prächtiger rauchloser Flamme brennt. Wasser löst nur Spuren, Weingeist von 95 Vol.-Proc. $^1/_5$ davon auf, 10stündiges Durchleiten von trockenem Chlorwasserstoff gab keine bemerkbare Veränderung. Salpetersäure von 1·43 wirkte nicht in der Kälte, beim Erwärmen zum Sieden trat eine nur mäfsige Reaction unter Entwicklung salpetriger Dämpfe ein; concentrirte Schwefelsäure verhielt sich indifferent; trockenes Chlorgas wurde unter Entwicklung von Chlorwasserstoff reichlich absorbirt und es blieb nach Verjagung des letzteren eine farblose, nicht in Wasser, aber in warmem Weingeist lösliche Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1·666. Das Abieten ist ein kräftiges Lösungsmittel für Oele, mit Ausnahme des Ricinusöls.

Fichtelit. J. W. Mallet (1) hat in den Spalten eines Fichtenstammes (Pinus Australis) in Alabama nahezu farblose Krystallkrusten gefunden, welche nach dem Lösen in siedendem Alkohol deutlichere monoklinische Formen lieferten. Nach dreimaligem Umkrystallisiren erwies sich die bei 45° schmelzende und in Aether leichter lösliche Substanz als vollkommen übereinstimmend mit dem Fichtelit von Bromeis (2) und von Clark (3) und entsprach in ihrer Zusammensetzung der Formel x (C_5H_8).

(1) Chem. News **26**, 159; Chem. Centr. 1872, 725. — (2) Ann. Chem. Pharm. **37**, 304. — (3) Jahresber. f. 1857, 701; f. 1861, 1035.

G. Hüfner (1) erörtert, wie der Organismus dieselben Wirkungen durch Anwendung von Fermenten (2) erzielt, die im Laboratorium nur durch Benutzung hoher Wärmegrade entweder allein oder im Vereine mit heftigen Agentien möglich sind. Thierchemie. Fermentwirkungen im Organismus.

M. Nencki (3) hat unter Wasserabgabe im Thierkörper stattfindende Vorgänge zusammengestellt, wie die Bildung von Hippursäure aus Benzoësäure und Glycocoll, der Glycocholsäure aus Cholalsäure und Glycocoll. Die Entstehung der sämmtlichen amidartigen Körper, wie Harnstoff, Kreatin, Harnsäure, Xanthin, Guanin, beruhe auf Wasseraustritt, wofür auch die von Schultzen (4) vorausgesetzte Bildung von Harnstoff aus carbamins. Ammon angeführt wird. Wasserentziehung im Thierkörper

W. v. Schneider (5) hat eine erste Abhandlung über Pollen und Wachsbildung veröffentlicht. Zur Ernährung der *Bienen* dienen einerseits die süfsen Nectarien, andererseits der Blüthenstaub verschiedener Pflanzen. Chemisch ist nicht nachgewiesen, dafs die Nectarien und die verschiedenen Honigsorten dieselben Bestandtheile und insbesondere dieselben Zuckerarten enthalten. Nach der von Schneider beobachteten Thatsache, dafs durch den Speichel der Bienen ein Theil des Eiweifses des Blüthenstaubes in Peptone verwandelt wird, liegt die Annahme nahe, dafs auch die Zuckerarten der Nectarien eine Veränderung durch die Bienen erleiden. In einer wachsfreien ganz durchsichtigen gelb gefärbten *Honig*sorte konnte keine Spur von Stickstoff, dagegen in unreinem käuflichen Honig wechselnde Stickstoffmengen nachgewiesen werden, die sicherlich von Verunreinigungen herstammten. — Das Pollen und Wachsbildung.

(1) „Betrachtungen über die Wirkungsweise der ungeformten Fermente als theoretische Einleitung in die Lehre von der Verdauung." Vortrag; Leipzig, 1872, S. 1 bis 29. — (2) Vgl. Hüfner, diesen Bericht S. 849. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 890. — (4) Dieser Bericht S. 822. — (5) Ann. Chem. Pharm. 162, 235 bis 258.

Pollen und Wachsbildung.

zweite Ernährungsmaterial der Bienen, den Blumenstaub oder *Pollen,* hat Schneider eingehender untersucht. Die aus den Zellen der Wachswaben genommenen Pollenproben bildeten eine gelbbraune klebrige, süſslich schmeckende Masse von angenehmem Geruch. Dieser Pollen ist von Bienen eingestampfter Blüthenstaub.

Zur Analyse wurden angewandt 17·39 g wasserhaltiger Pollen :

in Wasser löslich	12·095 g	= 69·43 Proc.
in Wasser unlöslich	5·295 g	= 30·57 Proc.
	17·39	100·00.

Der in Wasser unlösliche Antheil 5·295 g enthält :

1·565 g Fettsäuren, Oelsäure, Cerotinsäure, Myricin, Fett, Farbstoff
2·2 g Eiweiſs = 0·343 Stickstoff
1·315 g Pollenhäute (stickstofffrei)
0·215 g in Wasser unlösliche Mineralbestandtheile
5·295 g.

Der in Wasser lösliche Antheil 12·095 g enthält :

4·38 g Zucker
0·92 g Eiweiſs und Peptone = 0·14 Stickstoff
5·19 g Wasser
0·30 g in Wasser lösliche Mineralbestandtheile, phosphors. Kali
10·79 g
Rest 1·30 g Pectinstoffe (nicht direct bestimmt)
12·09 g.

In 100 Th. des wasserhaltigen Bienenbrodes sind demnach enthalten :

Wasser	29·89 Proc.
Asche	3·08 „
Eiweiſs	17·81 „
Zucker	25·12 „
Fett, Fettsäuren, Cerotinsäure, Myricin, Oelsäure, Farbstoff	8·98 „
Pollenhäute	7·56 „
Pectinstoffe	7·42 „
	99·86 Proc.

Was die *Wachsbildung* anlangt, so führen Fütterungsversuche von Berlepsch (1), daran anknüpfende Betrachtungen von Voit (2) und der oben bestimmte Eiweifsgehalt des Pollens zusammengenommen zu dem Ergebnifs, dafs die Bienen nicht aus dem Eiweifs des Pollens das Wachs produciren, indem die im Pollen enthaltene geringe Eiweifsmenge lange nicht hinreicht, um aus derselben die grofse Menge Wachs abzuleiten. Schneider stellt weitere Versuche in Aussicht.

G. Daremberg (3) hat bei solchen Herzkrankheiten, bei welchen eine den Austausch der Gase störende Blutstockung in den Lungen eintritt, den Harn analysirt und bei jedem der untersuchten 31 Krankheitsfälle eine beträchtliche Zunahme der Harnsäure und der Producte unvollständiger Verbrennung, dagegen eine Abnahme des Harnstoffs beobachtet. Die in 24 Stunden ausgeschiedenen Mengen betrugen in den beiden extremsten der beobachteten Fälle : 18 g Harnstoff, 2·3 g Harnsäure; 2·47 g Harnstoff, 8·42 g Harnsäure. Unvollständige Verbrennung im Thierorganismus.

O. Schultzen (4) fütterte einen gut genährten Hund neben seiner gewöhnlichen Nahrung mit so viel *Sarkosin*, dafs der Stickstoff desselben dem Stickstoff des täglich ausgeschiedenen Harns entsprach. Es verschwanden der Harnstoff und die Harnsäure vollständig aus dem Harn. Dafür wurden aus letzterem nach näher beschriebener Methode erhalten 1) prachtvolle tafelförmig über einander gelagerte glashelle Krystalle eines Körpers $H_2NCO\text{-}N\begin{cases}CH_3\\CH_2CO_2H\end{cases}$, welcher also Harnstoff sei, an dessen einem N die beiden Wasserstoffe durch Methyl und Essigsäure ersetzt seien, oder Sarkosin, an dessem N der Rest der Carbaminsäure Entstehung des Harnstoffs im Thierkörper.

(1) Bienenzeitung 1854, 241. — (2) In der Jahresber. 1869, 810 (3) angeführten Abhandlung. — (3) Bull. soc. chim. [2] **17**, 292; im Ausz. Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 327 (Corresp.). — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 578.

Entstehung des Harnstoffs im Thierkörper.

hange: 2) eine Säure $H_2NSO_2N\begin{cases}CH_3\\CH_2CO_2H\end{cases}$, also eine Verbindung von Sulfaminsäure mit Sarkosin unter Wasseraustritt. — Schultzen erklärt die Bildung dieser Körper folgendermaſsen: Das Sarkosin, welches dem Körper zugeführt ist, findet auf seinem Wege durch denselben die Carbaminsäuregruppe vor und vereinigt sich mit derselben unter Austritt von Wasser zu dem substituirten Harnstoff unter 1). Würde statt des Sarkosins einfach Ammoniak mit dieser Gruppe in Berührung treten, so würde daraus der normale Harnstoff entstehen. Für die Bildung der Säure unter 2) war die Sulfaminsäure der Körper, der das Sarkosin vorgefunden hat. Unter normalen Verhältnissen giebt die im Eiweiſs präformirte Sulfaminsäure Schwefelsäure und Ammoniak, welches letztere sich mit der Carbaminsäure zu Harnstoff verbindet. — Auſser den beiden beschriebenen bildet sich noch eine Menge anderer wohlcharakterisirter Körper, deren Zusammensetzung noch zu erforschen bleibt.

Bildung der Schwefelsäure und des Harnstoffs und Verhalten des Taurins im Thierkörper.

E. Salkowski (1) wendet gegen diese Theorie von Schultzen ein, daſs dieselbe voraussetze, aller Schwefel werde als Schwefelsäure ausgeschieden, während doch jeder Harn, vor allem aber der Hundeharn bei der von Schultzen in der Regel angewandten Fütterung mit Brod und Milch, eine erhebliche Menge schwefelhaltiger organischer Körper enthalte, indem nach sorgfältigen Versuchen nur $^2/_3$ des Schwefels im Harn als Schwefelsäure ausgeschieden wurden. Die von Schultzen vorausgesetzten Vorgänge verlangen auf 2 Mol. Stickstoff die Ausscheidung von 1 Mol. Schwefel. Ein solches Verhältniſs finde jedoch nicht entfernt statt, indem nach einer Versuchsreihe auf täglich 3·5 g Stickstoff kaum 0·2 g Schwefel kommen, während die Theorie von Schultzen 4 g verlangt. Man könne

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 637.

Bildung der Schwefelsäure und des Harnstoffs und Verhalten des Taurins im Thierkörper.

ferner die täglich ausgeschiedene Harnstoffmenge beim Menschen auf 25 g veranschlagen, die Schwefelsäure höchstens auf 2·5 g. Es möge daher die von Schultzen gegebene Darstellung für alle Schwefelsäure gelten, aber sicher nur für einen kleinen Bruchtheil des Harnstoffs. — Nach anderen Versuchen von Salkowski wird beim Menschen und Hunde mit der Nahrung eingeführtes Taurin zum allergröfsten Theil resorbirt und durch den Harn wieder ausgeschieden, wie Schwefelsäure- und Schwefelbestimmungen in demselben auf einfache Weise ergeben. Die Schwefelsäure des Harns nimmt nicht zu, ein Auftreten von unterschwefliger Säure ist nicht festzustellen. Weit energischer wirkt aber der Organismus des Kaninchens, eines Pflanzenfressers, auf das Taurin ein, wenn man es in den Magen einführt. Selbst bei verhältnifsmäfsig grofsen Mengen bleibt nur ungefähr 1/4 desselben unangegriffen, bei kleineren noch weniger und erscheint als solches im Harn wieder. Fast 1/4 des im eingeführten Taurin enthaltenen Schwefels findet man als unterschweflige Säure wieder, über die Hälfte als Schwefelsäure, beide an Alkali gebunden.

Verhalten von Oxybenzoësäure und Paraoxybenzoësäure im Organismus.

R. Maly (1) hat unter Mitwirkung von Löbisch das Verhalten der Oxybenzoësäure und Paraoxybenzoësäure $C_7H_6O_3$ in der Blutbahn untersucht, da die damit isomere Salicylsäure nach C. Bertagnini (2) im Harn die Salicylursäure $C_9H_9NO_4$ liefert. Die mit der letzten isomeren erwarteten Säuren wurden nicht erhalten, sondern es scheinen sich die einverleibten Säuren mit methylirtem oder äthylirtem Glycocoll zu verbinden.

Camphercymol im Thierkörper.

M. Nencki und E. Ziegler (3) haben nach Fütterung von Camphercymol bei Hunden und bei Menschen im Harn Cuminsäure $C_{10}H_{12}O_2$ erhalten. Es stimmt dieses

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 65, 39. — (2) Jahresber. f. 1855, 490. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 749.

Ergebniſs mit dem von Nencki (1) früher festgestellten Verhalten überein, wonach im Thierleibe in den aromatischen Kohlenwasserstoffen, Alkoholen und Säuren nur eine kohlenstoffhaltige Seitenkette oxydirt wird, während der Benzolkern der Oxydation vollständig zu entgehen scheint; das Toluol wird zu Benzoësäure, das Xylol zu Cuminsäure oxydirt.

Cyanate im Organismus.

Nach Versuchen von Rabuteau und Massul (2) verwandeln sich die Cyanate des Kali's und Natrons in dem Organismus in Carbonate.

Physiologische Wirkung von Natriumsilicat und von Borax.

Nach A. Rabuteau und F. Papillon (3) verursacht die Einspritzung von 1 g Natriumsilicat in die Adern eines Hundes Abweichen, Erbrechen, Eiweiſsgehalt des Urins und nach einigen Tagen den Tod, während 1 bis 2 g Borax keine Gesundheitsstörung hervorgerufen hatten.

Die Heilmittellehre und die organische Chemie.

R. Buchheim (4) giebt in einem Aufsatz über die Heilmittellehre und die organische Chemie einen Nachtrag zu einem über den gleichen Gegenstand von A. W. Hofmann (5) gehaltenen Vortrag, in welchem die Heilmittellehre ziemlich dürftig weggekommen und die Bedeutung gerade der neueren organischen Chemie nur sehr wenig berührt worden sei. Buchheim sucht den Grund der ähnlichen physiologischen Wirkungen der einzelnen Glieder ganzer Gruppen chemischer Verbindungen in der ähnlichen chemischen Structur, in Eigenschaften, welche von der typischen Form abhängig sind und auf welche die Zahl und die Anordnung der in der Verbindung enthaltenen Atomgruppen nur insofern Einfluſs hat, als bei einigen der

(1) Archiv 1870, 399. — (2) Compt. rend. 74, 57; Chem. Centr. 1872, 72. — (3) Compt. rend. 75, 757; im Ausz. Bull. soc. chim. [2] 18, 436. — (4) Archiv f. pathol. Anat. 56, 1 bis 14. — (5) „Die organische Chemie und die Heilmittellehre", am 2. Aug. 1871 zur Feier des Stiftungstags des medicinisch-chirurgischen Friedrich-Wilhelm-Institutes und der medicinisch-chirurgischen Akademie für das Militär gehaltene Rede.

Glieder die specifische Gruppenwirksamkeit gröſser, bei anderen geringer ist. Wenn man von den bereits gebräuchlichen Heilmitteln ausgehend sich belehrt haben werde, wie sie zusammengesetzt sein müssen, um gewisse Wirkungen hervorrufen zu können, so werde man nit Sicherheit auch die richtigen Wege finden, um ganz neue wirksame Stoffe künstlich darzustellen.

F. C. Donders (1) betrachtet den chemischen Vorgang der Respiration als eine Dissociationserscheinung. Bezüglich des Sauerstoffs ist das Oxyhämoglobin der im Dissociationszustand befindliche Körper. Dasselbe absorbirt Sauerstoff unter dem Druck dieses Gases in den Lungen und giebt ihn wieder ab unter den in den Geweben herrschenden Druckbedingungen dieses Gases. Beide Vorgänge werden unterstützt durch die Dazwischenkunft des Blutplasmas, welches dem Sauerstoff gegenüber sich wie ein einfaches Lösungsmittel verhält. Bezüglich des Einflusses der Temperatur auf die Dissociationserscheinung hat Donders folgende Versuchsergebnisse erhalten: 1) aus entfibrinirtem, zur Sättigung mit kohlensäurefreier Luft geschütteltem Blut wird der Sauerstoff ausgetrieben durch Wasserstoff kaum bei 0°, bei 1° merklich, aber schwach; bei 37° treibt der Wasserstoff in 10 Sec. mehr Sauerstoff aus als bei 1° in 1000 Sec. Durch Kohlensäure wird bei 37° der Sauerstoff rascher ausgetrieben als bei 0°; doch wird bei 0° das Blut in wenigen Secunden dunkelfarbig. Entfibrinirtes Blut wird nach Behandlung mit überschüssiger Kohlensäure durch einen kohlensäurefreien Luftstrom schneller hellroth bei 0° als bei 37°. Entfibrinirtes und mit Kohlenoxyd gesättigtes Blut wird durch einen Strom von Sauerstoff, von Wasserstoff oder von Kohlensäure schon bei 0° von Kohlenoxyd mehr und mehr befreit. Paraglobulin, welches durch Kohlensäure in verdünntem Serum

Respiration.

(1) Arch. néerland. 7, 193; Chem. News 26, 243.

gefällt wurde, ist roth und löst sich sowohl unter dem Einflufs von Wasserstoff als von Sauerstoff, aber in dem letzteren Fall ist die Lösung vollständiger, während sie weit rascher bei 37° als bei 0° erfolgt.

Athmung und thierische Wärme.

Ch. Blondeau (1) betrachtet in einer Abhandlung über die Lungenathmung und die thierische Wärme das Blut als den Hauptsitz der letzteren, weil in ihm die Blutkügelchen leben und sich entwickeln und dabei die verschiedensten Verbindungs- und Zersetzungserscheinungen veranlassen, ähnlich wie die Fermentkügelchen.

Einflufs des Alkohols auf die thierische Wärme.

Nach C. Binz (2) ist die bis vor einigen Jahren fast allgemein angenommene Steigerung der thierischen Wärme durch Aufnahme von Alkohol nicht vorhanden. Der betreffende subjective Eindruck entstehe, zum Theil wenigstens, durch Reizung der Magennerven und durch stärkere Blutfülle der Haut. Das Thermometer zeigt bei kleinen Gaben kein aufsergewöhnliches Steigen noch Sinken; bei mittleren ein deutliches nicht lang anhaltendes Sinken von 0·5° und etwas darüber; bei starken berauschenden Mengen einen bis 2° und tiefer gehenden Abfall von stundenlanger Dauer. An Alkohol gewöhnte Organismen pflegen auf mittlere Mengen eben so wenig mit einer Temperatursenkung wie mit dem Gegentheil zu reagiren. Als Ursachen der Wärmeerniedrigung bezeichnet Binz 1) die gesteigerte Wärmeabgabe auf der äufseren Haut durch Erweiterung der Blutgefäfse und stärkere Verdunstung und 2) den hemmenden Einflufs auf die chemische Zellenthätigkeit im Innern.

Ausscheidung von Alkohol.

Nach Versuchen von A. Dupré (3) wird durch die Athmung und den Urin nur ein kleiner Bruchtheil des eingenommenen Alkohols ausgeschieden, dessen Betrag nicht bei andauerndem Genufs wächst, weshalb der täglich genossene Alkohol von dem Organismus auch täglich ver-

(1) Monit. scientif. [3] **2**, 627 bis 642, 867 bis 881. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 1082. — (3) Lond. R. Soc. Proc. **20**, 268; im Ausz. daselbst 107; Chem. News **25**, 61.

braucht und zwar zerstört werden mufs. Die Ausscheidung von Alkohol in Folge einer genossenen Menge desselben hört in 9 bis 24 Stunden nach dem Genufs auf. Dupré fand auch, dafs nach 6wöchentlicher Enthaltung, und eben so im Falle einer gänzlichen, in dem Urin und vielleicht auch in dem Athem eine Substanz ausgeschieden wird, welche alle gewöhnlich zur Entdeckung von Alkoholspuren angewandten Reactionen giebt.

Verdaulichkeit der Cellulose beim Schwein.

Nach Versuchen von H. Weiske (1) unter Mitwirkung von E. Wildt ist das Schwein eben so wie die Herbivoren im Stande, Cellulose zu verdauen. Die Verdaulichkeit der Rohfaser betrug 50 Proc., doch steht zu erwarten, dafs sich dieselbe je nach Art, Beschaffenheit und Alter des Futters nicht unwesentlich verringern oder vermehren kann.

Verdauung von Mineralsubstanzen.

R. V. Tuson (2) hat beobachtet, dafs weder verdünnte Salzsäure noch Pepsin, jedes für sich, den Kalomel zu lösen vermögen, wohl aber beide vereinigt. Hieraus erkläre sich die therapeutische Wirkung des Kalomels.

Einflufs von kalk- oder phosphorsäurearmer Nahrung.

Nach Versuchen von H. Weiske (3) führt kalk- oder phosphorsäurearme Nahrung bei einer ausgewachsenen Ziege zwar nachtheilige Folgen und zuletzt den Tod herbei, bleibt aber auf die Zusammensetzung der Knochen ohne Einflufs und kann also auch nicht gut Knochenbrüchigkeit bewirken.

Eisengehalt der Thiere, des Bluts und der Nahrungsmittel.

Boussingault (4) hat den Gehalt an Eisen bei Thieren und Thierbestandtheilen, in Nahrungsmitteln, im Blut und in den Bestandtheilen des letzteren bestimmt. Derselbe fand :

(1) Chem. Centr. 1872, 409. — (2) Chem. News 25, 188; Chem. Centr. 1872, 313. — (3) Chem. Centr. 1872, 427. — (4) Compt. rend. 74, 1353; 75, 173, 231.

In 100 g Substanz :

Ochsenblut	0·0375 g
Schweineblut	0·0634
Ochsenfleisch	0·0048
Kalbfleisch	0·0027
Fischfleisch (Merlan)	0·0015
Merlan (ganzer Fisch)	0·0082
Frische Gräten des Merlans	0·0100
Schellfischgräten, lufttrocken	0·0372
Stockfisch, entsalzen (Fleisch)	0·0042
Kuhmilch	0·0018
Hühnerei, ohne Schale	0·0057
Schnecke, ohne Gehäuse	0·0036
Schneckengehäuse	0·0298
Ochsenknochen (frisch)	0·0120
Beinknochen des Schafs	0·0209
Ochsenhorn, trocken	0·0083
Schwarzes Menschenhaar	0·0755
Pferdehaar	0·0507
Taubenfeder	0·0179
Schafwolle	0·0402
Kaninchenhaut, frisch, enthaart	0·0039
Kaninchenhaar	0·0210
Maus (ganz)	0·0110
Menschenharn	0·0004
Pferdeharn	0·0024
Pferdeexcremente, feucht	0·0188
Weizenbrod	0·0048 g
Mais	0·0036
Reis	0·0015
Weiſse Bohnen	0·0074
Linsen	0·0083
Hafer	0·0131
Kartoffeln	0·0016
Rüben (Wurzeln)	0·0009
Rübenblätter	0·0066
Aepfel	0·0020
Spinatblätter	0·0045
Kohl, Strunk	0·0009
Kohl, grüne Blätter	0·0039
Champignon	0·0012
Heu	0·0078
Getreidestroh	0·0066
Seegras, lufttrocken	0·0548

Getränke, in 1 l :

Rothwein von Beaujolais	0·0109
Weiſswein aus dem Elsaſs	0·0076
Bier	0·0040
Seine-Wasser, filtrirt	0·00040
Marne-Wasser	0·00105
Dhuis-Wasser	0·00104
Brunnenwasser von Grenelle	0·00160
Brunnenwasser von Passy	0·00280
Meerwasser von Nizza	0·0070.

Eisengehalt der Thiere, des Bluts und der Nahrungsmittel.

Hiernach berechnen sich folgende Eisenmengen in den Tagesrationen : eines französischen Seemanns 0·0661 g, eines Soldaten 0·0912 g, eines irländischen Arbeiters 0·1090; eines arbeitenden Sträflings 0·0591; eines Reserve-Cavaleriepferdes 1.0166; eines Zugpferdes für schwere Lastwagen 1·5612; einer Kuh 1·365, der von derselben gelieferten Milch 0·135, im Maximum 0·260; eines Milchkalbs 0·185. — Der Eisengehalt ganzer Thiere beträgt : für ein Schaf von 32·07 kg Körpergewicht 3·38 g = 0·00011 des Körpergewichts; für eine Maus von 27 g Körpergewicht 0·0030 = 0·00011 des Körpergewichts; für einen Merlan (Fisch) von 182 g Körpergewicht 0·0149 g = 0·000082 des Körpergewichts. Der Eisengehalt übersteigt demnach nicht

0·0001; für wirbellose Thiere ist derselbe noch geringer und übersteigt bei den Weichthieren nicht 0.00004. Das weiſse und alkalisch reagirende Blut der gelben Feldschnecken ergab in 100 g an Wasser 96·1 g, an Trockensubstanz 3·9 g, an weiſser Asche 0·767 g, an Eisen 0·00069 g; in 100 g getrocknetem Blut 0·0177 g Eisen; 100 g getrocknetes Fleisch enthalten 0·0078 g Eisen. Während also bei der Schnecke das Blut nur ungefähr doppelt so viel Eisen enthält als das Fleisch, ist der Eisengehalt des Bluts beim Ochsen zehnmal so groſs als derjenige des Fleisches. — Hinsichtlich der Vertheilung des Eisens in den Bestandtheilen des Bluts wurden gefunden bei einer Kuh in 100 g: trockenen Fibrins 2·151 g Mineralsubstanz und 0·0466 g Eisen, trockener Blutkügelchen 1·325 g Mineralsubstanz und 0·3500 g Eisen, trockenen Albumins 8·715 g Mineralsubstanz und 0·0863 g Eisen. Es wurde also in den Blutkügelchen 7 mal so viel Eisen gefunden als in dem Fibrin und 4 mal so viel als in dem Albumin.

Eisengehalt der Thiere, des Bluts und der Nahrungsmittel.

H. Struve (1) beschreibt zwei aus dem Ochsen- und Truthahnblut gewonnene, scharf unterschiedene Farbstoffe, von denen der eine sich dem Hämatin von Wittich (2) nähere, während der andere nur mit dem Hämatoïdin von Virchow identificirt werden könne.

Blutfarbstoffe.

F. Papillon (3) giebt einen kritischen Bericht über neuere Arbeiten von Ritter über die Beziehungen zwischen den Modificationen der Blutkügelchen und der Ausscheidungen.

Blutkügelchen und Ausscheidungen.

A. Jarisch (4) erhielt aus dem Blut von *Hunden*, deren Körpertemperatur auf einen normalen Zustand schlieſsen lieſs, 0·864 Proc. Asche. Dieselbe zeigte folgenden Procentgehalt an den einzelnen Bestandtheilen:

Blutasche.

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1872, 150. — (2) Jahresber. f. 1854, 692. — (3) Monit. scientif. [3] **2**, 358. — (4) Ann. Chem. Pharm. **163**, 236.

Phosphorsäureanhydrid	12·82	Natron	42·01
Schwefelsäureanhydrid	4·01	Kalk	1·25
Chlor	31·48	Magnesia	0·65
Kali	8·83	Eisenoxyd	8·34

Diese Ergebnisse stimmen mit denjenigen von Verdeil (1) in den meisten Punkten überein. Nur fand Letzterer Kohlensäure und sind dessen Kalibestimmungen zu hoch und hiernach der Natrongehalt zu gering ausgefallen.

Fleisch. P. Petersen (2) hat in Anbetracht der Wichtigkeit der Stickstofffrage für alle Forschungen auf dem Gebiete des Stoffwechsels das Fleisch verschiedener Thiere einer näheren Prüfung unterzogen. Besondere Veranlassung hierzu gaben die Einwürfe von Schenk (3), und die auf die analytischen Ergebnisse von Nowak (4) gegründeten von Seegen (5) gegen die Zulässigkeit der Annahme von Voit, dafs der Stickstoffgehalt des frischen Fleisches nur zwischen engen Grenzen schwanke und man auf 100 g Fleisch 3·4 g Stickstoff in Rechnung bringen könne. Petersen fand bei Doppelbestimmungen des Stickstoffs nach der Methode von Dumas und nach derjenigen von Will und Varrentrapp die auf gasvolumetrischem Wege ermittelten Zahlen meistens um ein Geringes höher als die durch Ueberführung in Ammoniak ermittelten. Es darf diefs aber nicht auffallen, da die Methode von Dumas in der Regel zu hohe Werthe giebt (6). Der Unterschied zwischen den Ergebnissen beider Bestimmungsweisen ist aber so unbedeutend, dafs er nicht ins Gewicht fällt (7). Die beobachteten Schwankungen in der Stickstoffgröfse verschiedener Fleischsorten sind aufser von dem ungleichen Wassergehalt auch von dem wechselnden Fettgehalt her-

(1) Jahresber. f. 1849, 530. — (2) Chem. Centr. 1872, 280 bis 287 aus Zeitschr. f. Biologie 7, 166. — (3) Jahresber. f. 1870, 913. — (4) Jahresber. f. 1871, 847. — (5) Jahresber. f. 1871, 848. — (6) Fresenius, Anleitung zur quantitativen Analyse, 5. Aufl., 598. — (7) Vgl. Nowak, Jahresber. f. 1871, 847.

vorgerufen. Der *Wassergehalt* des Fleisches verschiedener Thiersorten differirt nach 20 ausgeführten Bestimmungen bis zu 7·36 Proc. Das Kalbfleisch mit 79·29 Proc. Wasser giebt die geringste, das Schweinefleisch mit 71·93 Proc. Wasser, das selbst bei mageren Thieren mehr oder minder mit Fett durchwachsen ist, die gröfste Menge Trockensubstanz. Aus den Analysen resultirt ein mittlerer Wassergehalt von 76·20 Proc., der mit dem von Voit gefundenen 75·9 und 75·67 annähernd übereinstimmt. Der *Fettgehalt* schwankt zwischen 0·76 und 6·55 Proc. Diese grofse Differenz wird aber hauptsächlich durch das Schweinefleisch mit einem Fettgehalt von 6·55 und 4·65 Proc. verursacht. Aus sämmtlichen 20 Zahlen ergiebt sich ein mittlerer Fettgehalt von 2·34 Proc. Der *Stickstoffgehalt* ergiebt sich im Mittel zu 3·35 Proc. für frisches und zu 15·39 Proc. für trockenes Fleisch. Der mittlere Gehalt der einzelnen Fleischarten stellt sich

Fleisch.

für	frisches	Rindfleisch	auf	3·38	Proc.	Stickstoff.
„	„	Schweinefleisch	„	3·41	„	„
„	„	Hammelfleisch	„	3·24	„	„
„	„	Kalbfleisch	„	3·20	„	„
„	„	Pferdefleisch	„	3·53	„	„

Der höhere Stickstoffgehalt der untersuchten Achillessehne und des Nackenbandes des Pferdes beruht auf der Wasserarmuth des Gewebes derselben, welche dem Bindegewebe der Muskelsubstanz nicht zukommt.

Fleischextract.

Gegenüber einer Behauptung von R. Godeffroy (1), wonach das Fleischextract von Fray Bentos nahe 2 Proc. Kochsalz enthält, die nach Liebig's Ansicht, dafs das ächte Fleischextract kein Kochsalz enthalte, als ein absichtlicher Betrug angesehen werden müfsten, bemerkt J. v. Liebig (2), dafs Godeffroy ohne Zweifel, wie Er selbst,

(1) Zeitschr. des allgem. österreich. Apothekervereins, 1. März 1872. — (2) Ann. Chem. Pharm. **162**, 369; N. Rep. Pharm. **21**, 604; Monit. scientif. [3] **2**, 383.

Chlor als Bestandtheil des Fleisches gefunden habe, womit aber der Beweis seines Vorhandenseins als Chlornatrium nicht geliefert sei und weist auf Seine (1) früheren einschlägigen Untersuchungen hin. Bei der Prüfung auf einen betrügerischen Zusatz von Kochsalz komme es allein darauf an, ob der in gewissen Grenzen schwankende Chlorgehalt eine bestimmte Gröfse überschreite oder nicht.

Milch. F. Soxhlet (2) zeigt durch Versuche die Unhaltbarkeit der Einwände, welche man gegen die Identität des Caseïns mit dem Kalialbuminat geltend gemacht hat. Er thut dar, dafs das Caseïn sowohl wie das Kalialbuminat aus alkalischer Lösung durch Lab gefällt werden könne, dafs die Filtration beider Eiweifskörper durch Thonzellen von denselben Umständen beeinflufst werde, dafs zwar die Milch, aber dafs Caseïn eben so wenig wie das Albuminat durch kohlens. Natron gefällt werde. Auch wird gezeigt, dafs beide Eiweifskörper von Alkalihydraten unter sonst gleichen Verhältnissen unter Bildung von Schwefelalkali zersetzt werden, und dafs sich auf die Circumpolarisationsverschiedenheiten beider, soweit die Beobachtungen jetzt reichen, ein Unterschied nicht gründen läfst.

W. Heintz (3) beweist im Anschlufs an die vorbesprochene Arbeit durch einen Versuch, dafs Coagulation des Caseïns durch Lab eintreten könne, ohne dafs aus dem Milchzucker gebildeter Milchsäure diese Wirkung zugeschrieben werden dürfe. Bezüglich der weiteren von Ihm als irrthümlich bezeichneten Annahme von Hoxhlet, Lab erzeuge aus Milchzucker Milchsäure, hat sich Derselbe von der Richtigkeit der schon von Mitscherlich (4) angestellten Beobachtung überzeugt, dafs in der zur Coagulation einer Portion Milch durch Kälberlab nöthigen Zeit eine gleich concentrirte und mit Kälberlab versetzte Lösung

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 892, 893 und in der daselbst S. 876 angeführten Abhandlung. — (2) J. pr. Chem. [2] 6, 1 bis 52. — (3) J. pr. Chem. [2] 6, 374. — (4) Berl. Acad. Ber. 1842, 148.

von Milchzucker in Wasser noch nicht eine Spur saurer Reaction zeigte, und spricht überhaupt dem Lab die Fähigkeit ab, Milchzucker in Milchsäure umzuwandeln.

Nach Schaedler (1) bestand eine condensirte Milch der Hamburger Fabrik aus 34·65 Proc. Rohrzucker, 16·17 Milchzucker, 11·52 Butter, 19·76 Käsestoff, 15·45 Wasser, 2·45 Salzen. Bei kurzem Stehen an der Luft wird durch die Bildung einer krystallinischen Zuckerschicht der Zutritt der ersteren abgeschlossen und das Ranzigwerden verhütet. Condensirte Milch.

Schwalbe (2) hat durch Zusatz von 1 Tropfen Senföl zu je 20 g Kuhmilch die Gerinnung der letzteren verhindert. Nach 5 und 7 Wochen zeigte sich das Caseïn umgewandelt in Albumin, die Flüssigkeit reagirte stark sauer. Die Umwandlung scheint in einer Oxydation des Caseïns zu bestehen. Wurde mit Senföl vermischte Milch in eine Thonzelle gebracht und diese in eine Lösung von Kaliumpermanganat gestellt, so war nach einigen Tagen reichlich Albumin entstanden. Milch gegen Senföl.

Suter-Naef (3) fand in dem Kumys, Milchwein, welcher in Davos, Ct. Graubündten, als Nachahmung des ächten russischen Kumys fabricirt wird und dessen spec. Gew. bei 50° im Mittel = 1·1286 ist: Kumys.

Wasser	90·85	Proc.	Albuminate	1·86	Proc.
Alkohol	3·21	„	Butter	1·78	„
Milchsäure	0·19	„	Unorgan. Salze	0·51	„
Zucker	2·11	„	Freie Kohlensäure	0·18	„

Von altem russischem Kumys unterscheidet er sich durch seinen Gehalt an Zucker und bedeutenden Mindergehalt an Milchsäure. Wahrscheinlich ist der Davoser Kumys aus abgerahmter Kuhmilch durch Zusatz einiger Proc. Zucker und Einleitung der Alkoholgährung durch Hefe dargestellt.

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. **21**, 132 aus Pharm. Centralhalle 1871, Nr. 35. — (2) Monit. scientif. [3] **2**, 687; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 286 (Corresp.); Zeitschr. anal. Chem. 1872, 464. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 286 (Corresp.).

Harn.

P. Haaxmann (1) berichtet über Schwärzung des Harns in Folge äufserlicher Anwendung von Carbolsäure.

Ammoniakgehalt des Harns.

M. Tidy und W. Bathurst (2) haben in mehr als 200 Fällen den Ammoniakgehalt des Harns bei Gesunden und bei Kranken bestimmt. Bei Gesunden betrug die mittlere Ammoniakausscheidung 0·0825 in 1000, also täglich 2·1656 grains; die 10 höchsten Fälle gaben ein Mittel von 0·1620 in 1000, also täglich 4·2525 grains; die 10 niedersten von 0·0252 in 1000, also täglich 0·6615 grains. Bei den beobachteten verschiedenen Krankheitsfällen blieb die Ammoniakausscheidung meistens unter dem Mittel derjenigen bei Gesunden, erreichte in dem höchsten Falle nahezu das Doppelte und blieb in nur zwei Fällen ganz aus. Demnach seien die von Neubauer (3) gefundenen Zahlen zu hoch.

Harn gegen Kupfersulfat.

Nach Ramon de Luna (4) nimmt normaler Urin durch Behandlung mit Kupfersulfatlösung eine grünliche Färbung an.

Harnsteine von Ochsen.

G. Roster (5) hat mit dem Urin abgesonderte Steine von Ochsen, welche von den gewöhnlichen dieser Thiere verschieden waren, untersucht. Die strohgelben oder graugelben Steine von 0·15 bis 1·02 g waren zwar specifisch leicht, doch schwammen sie nicht im Wasser. Dieselben waren von verschiedener Gestalt und zeigten im Inneren keine Schichtungen, wohl aber deutlich krystallinische Structur. Sie bestanden fast ganz aus dem Magnesiumsalz einer organischen Säure, der *Lithurinsäure*, von der Zusammensetzung $G_{30}H_{36}N_2MgO_{18}$ oder $G_{29}H_{36}N_2MgO_{17}$. Durch Behandlung mit Salzsäure wurde die freie Säure abgeschieden, welche nach dem Umkrystallisiren aus heifsem Wasser und dann aus Alkohol dünne nadelförmige halbdurchscheinende büschelförmig gruppirte Krystalle darstellt.

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. **21**, 122. — (2) Lond. R. Soc. Proc. **20**, 362. — (3) Jahresber. f. 1855, 740; f. 1861, 803. — (4) Compt. rend. **75**, 542. — (5) Gazz. chim. ital. 1872, 369; Monit. scientif. [3] **2**, 852; Compt. rend. **75**, 630.

O. Schmiedeberg und O. Schultzen (1) haben die Zusammensetzung der von Liebig (2) im Hundeharn aufgefundenen Kynurensäure festgestellt und ein Zersetzungsproduct derselben untersucht. Zur Darstellung der Säure wird der Hundeharn entweder direct oder nach Fällung mit Bleizuckerlösung und Entfernung des überschüssigen Blei's durch H_2S auf $^1/_3$ seines Volums eingedampft, mit Salz- oder Salpetersäure angesäuert und tagelang an einem kühlen Ort stehen gelassen. Die abgeschiedene Kynurensäure reinigt man am leichtesten durch vielfach wiederholtes Auflösen in Ammoniak, Entfärben mit Blutkohle und Fällen der heifsen verdünnten Lösung mit Essigsäure, wobei sich die Kynurensäure langsam in glänzenden, schliefslich silberweifsen Nadeln von der Zusammensetzung $\mathrm{C}_{20}\mathrm{H}_{14}\mathrm{N}_2\Theta_6 + 2\,\mathrm{H}_2\Theta$ ausscheidet. Dieselbe ist in heifsem und kaltem, salpeter- und salzsäurehaltigem Wasser so gut wie unlöslich, ziemlich löslich in den concentrirten Säuren. In heifsem Alkohol löst sie sich nicht unbeträchtlich und scheidet sich beim Erkalten theilweise in feinen weifsen Nadeln aus; auch in Aether ist sie etwas löslich. Das Krystallwasser entweicht erst vollkommen bei 150°. Concentrirte Jodwasserstoffsäure verwandelt dieselbe bei 180° im zugeschmolzenen Rohr in compacte Prismen ohne sie sonst zu verändern. Mit *Baryt* bildet die Säure ein schwer lösliches, in glänzenden compacten farblosen Nadeln krystallisirendes neutrales Salz $\mathrm{C}_{20}\mathrm{H}_{12}\mathrm{N}_2\Theta_6\mathrm{Ba} + 3\,\mathrm{H}_2\Theta$, dessen Krystallwasser erst zwischen 150 und 160° vollkommen entweicht. Dasselbe ist ziemlich schwer löslich in heifsem, wenig löslich in kaltem Wasser, wird aber durch überschüssiges Barythydrat leicht in Lösung erhalten, aus welcher Kohlensäure sämmtlichen überschüssigen Baryt und zugleich auch den gröfsten Theil des Salzes fällt, welches durch siedendes Wasser vom Baryumcarbonat getrennt werden kann. Diese

Kynurensäure und Kynurin.

(1) Ann. Chem. Pharm. 164, 155. — (2) Jahresber. f. 1858, 606.

Kynurensäure und Kynurin.

Erscheinung (1) hat wohl Liebig (2) früher zu dem Glauben veranlafst, dafs die Kynurensäure aus ihrem Baryumsalz durch Kohlensäure abgeschieden werde. — Erhitzt man reine trockene Kynurensäure im Luft- oder Sandbade vorsichtig auf 265°, so schmilzt dieselbe unter reichlicher Entwickelung reiner Kohlensäure zu einer braunen Flüssigkeit. Behandelt man diese nach dem Erkalten mit Wasser, so bleibt ein geringer kohliger Rest und etwas Kynurensäure und die Lösung scheidet nach der Entfärbung durch Blutkohle bei geeigneter Concentration und längerem Stehen schöne glashelle, zu Drusen vereinigte Prismen von Kynurin $C_{18}H_{14}N_2O_2$ aus, welches ziemlich leicht löslich in Alkohol ist und beim Stehen an der Luft etwas Kohlensäure bindet. Das *salzsaure Salz* $C_{18}H_{14}N_2O_2$, $2\,HCl + 2\,H_2O$ liefert die schön krystallisirende *Platinchloridverbindung* $C_{18}H_{14}N_2O_2$, $2\,HCl$, $PtCl_4$.

Gallen- und Harnfarbstoff.

R. Maly (3) hat Seinen (4) seitherigen Untersuchungen über die Gallenfarbstoffe, welche sich vorwiegend auf die Oxydationsproducte bezogen, solche über eine kräftige Reduction derselben folgen lassen, weil auch der Farbstoff der in den Darm ergossenen und durch die ganze Länge des Darmrohrs in inniger Vermengung mit dem Darminhalt befindlichen Galle dort Veränderungen ausgesetzt ist, die im Ganzen als Reductionsvorgänge aufzufassen sind. Durch die künstliche Einwirkung von nascirendem Wasserstoff vermittels Natriumamalgam auf aus Ochsengallensteinen dargestelltes *Bilirubin* in wässeriger alkalischer Lösung wurde *Hydrobilirubin* $C_{32}H_{40}N_4O_7$ erhalten nach der Gleichung $2\,C_{16}H_{18}N_2O_3 + H_2 + H_2O = C_{32}H_{40}N_4O_7$ und

(1) Welche schon von Meifsner und Shepard beobachtet und von Liebig selbst bestätigt wurde, nach Jahresber. f. 1866, 751. — (2) Jahresbr. f. 1858, 573. — (3) Ann. Chem. Pharm. **163**, 77. Vorläufige Mittheilung Ann. Chem. Pharm. **161**, 368; J. pr. Chem. [2] **5**, 102; N. Rep. Pharm. **21**, 170. — (4) Jahresber. f. 1868, 824; f. 1869, 816, 987.

dieses Hydrobilirubin erwies sich identisch mit Jaffe's (1) *Urobilin* oder Harnfarbstoff. Um die Einwirkung sicher zu Ende zu führen wurde Natriumamalgam im Ueberschufs zugesetzt und durch 2 bis 4 Tage unter häufigem Schütteln bei gewöhnlicher Temperatur, später unter gelinder Erwärmung im Wasserbade wirken gelassen, bis man kein Hellerwerden der Flüssigkeit mehr beobachten konnte. Die vom Quecksilber abgegossene Flüssigkeit gab auf Zusatz von überschüssiger Salzsäure oder Essigsäure den meisten Farbstoff in dunkelrothbraunen Flocken, ein Theil bleibt in der dunkelgranatrothen Flüssigkeit gelöst. In dem Mafse als beim Auswaschen des Niederschlags die Salze entfernt werden, vermindert sich die Löslichkeit, bis das Waschwasser nur noch blafs rosenroth gefärbt ist. Von dem Bilirubin unterscheidet sich das Hydrobilirubin auch dadurch, dafs es in Alkohol sehr leicht löslich ist, dafs seine alkalischen braunen Lösungen auf Säurezusatz granatroth im concentrirten und rosenroth im verdünnten Zustande werden, und dafs ihm die Fähigkeit des Bilirubins, so leicht unter verschiedenen Einflüssen zu ergrünen, vollständig fehlt. Da kein versuchtes Lösungsmittel das Hydrobilirubin zum Krystallisiren brachte, so wurde es wiederholt in Ammoniak gelöst und mit Salzsäure ausgefällt. Der gelbrothen Lösung in Chloroform wird durch Schütteln mit alkalischem Wasser der Farbstoff vollständig entzogen. Wird die verdünnte gelbe alkalische Lösung so weit angesäuert, dafs eine rothgelbe oder rosenrothe Flüssigkeit entsteht, so zeigt diese in dünner Schicht eine stark markirte Absorption des Spectrums zwischen Grün und Blau, genau zwischen den Fraunhofer'schen Linien b und F. Ammoniak macht das Band verschwinden und läfst nur eine schwache diffuse Absorption zwischen Grün und Blau. Setzt man aber der ammoniakalischen Lösung eine kleine Menge

Gallen- und Harnfarbstoff.

(1) In der Jahresber. f. 1869, 815 angeführten Abhandlung.

Gallen- und Harnfarbstoff. eines Zinksalzes zu, so beobachtet man ein intensives Wiederaufleben eines etwas nach links gerückten, links scharf begrenzten, rechts sehr verschwommenen schwarzen Bandes. Diese zinkhaltige ammoniakalische Lösung zeigt grüne Fluorescenz, welche auf Säurezusatz verschwindet. Ist die saure Lösung zu concentrirt, so geht die Verdunklung weit über F hinaus. Salpetersäure giebt mit Hydrobilirubin keine der Gmelin'schen Probe ähnliche Farbenwirkung. Bromwasser entfärbt die wässerig-alkoholische Lösung schliefslich unter Abscheidung gelbweifser Flocken. Concentrirte Schwefelsäure löst es unverändert. Die meisten Metallsalze fällen aus Bilirubinlösungen braune oder dunkelrothe Flocken.

Gallenfarbstoffe, Oxydation. Nach B. J. Stokvis (1) kann man durch die verschiedenen Oxydationsmittel aus den Städeler'schen (2) Gallenpigmenten, Bilirubin, Bilifuscin, Biliprasin, Bilihumin, und aus Biliverdin ein Oxydationsproduct erhalten, welchem in verschiedenen Lösungen verschiedene Farben und Spectraleigenschaften zukommen, die im Original näher beschrieben werden. Schon vorher hat Stokvis (3) über ein reducirbares Nebenproduct bei der Oxydation der Gallenfarbstoffe berichtet.

Excretin und Dibromexcretin. Fr. Hinterberger (4) ist es durch seit 3 Jahren fortgesetzte Untersuchung Seiner frischen Excremente gelungen, das von Marcet (5) in den Excrementen des Menschen entdeckte und mit der Formel $C_{78}H_{156}SO_2$ belegte Excretin frei von Schwefel und Stickstoff zu erhalten und mit Hülfe der krystallisirten Bromverbindung $C_{20}H_{34}Br_2O$ für das Excretin die empirische Formel $C_{20}H_{36}O$ festzustellen. Die Excremente wurden täglich mit Weingeist am Rückflufskühler ausgekocht. Die dunkelbraune Lösung setzte nach

(1) N. Rep. Pharm. **21**, 732; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 583. — (2) Jahresber. f. 1864, 657. — (3) N. Rep. Pharm. **21**, 123. — (4) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **66**, 252. — (5) Jahresber. f. 1860, 591.

8 tägigem Stehen einen im trockenen Zustande beinahe schwarzen Niederschlag ab, der aus Excretin und dem Magnesiumsalz einer Gallensäure oder einer neuen Säure besteht. Zur Darstellung von reinem Excretin versetzte man das Filtrat mit Kalkmilch und verdünnte die Flüssigkeit mit etwa ihrem gleichen Volum Wasser. Der entstehende lichtbraune Niederschlag wurde nach 24 Stunden ausgewaschen und an der Luft getrocknet. Angesammelte Mengen des letzteren wurden am Rückflufskühler wiederholt mit einer Mischung gleicher Volume Weingeist und Aether ausgekocht. Das gelbe Filtrat setzte bei 8 tägigem Stehen unterhalb 60° alles Excretin in Form gelber nadelförmiger, zu halbkugelartigen Gruppen vereinigter Krystalle ab, welche unterhalb 0° wiederholt aus Weingeist umkrystallisirt wurden und sich dann schwefelfrei erwiesen. Unreines schwefelhaltiges Excretin läfst sich auch durch Destillation mit der 10fachen Menge Kalk schwefelfrei darstellen, scheint aber dabei die Eigenschaft, zu krystallisiren, einzubüfsen, ohne seine Zusammensetzung zu ändern. — Beim Behandeln von Excretin mit Brom entstand eine braune Flüssigkeit, welche nach dem Verjagen des freien Broms durch Kochen mit einer Mischung von Alkohol und Aether ausgekocht wurde, wonach die Lösung bei freiwilligem Verdunsten harte spröde kugelig vereinigte Krystalle abschied, welche durch Umkrystallisiren farblos wurden. Das Dibromexcretin ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Weingeist, leicht löslich in alkoholhaltigem Aether und schmilzt beim Erhitzen im Wasserbade. Excretin und Dibromexcretin.

J. Dewar (1) hat die früher in Gemeinschaft mit Gamgee (2) angestellte Untersuchung des Cystins fortgesetzt und ist der Meinung, dafs wenn dasselbe, worüber noch anzustellende synthetische Versuche wohl entscheiden werden, in directer Beziehung zur Brenzweinsäure steht als Cystin.

(1) Pharm. J. Trans. [3] 2, 144. — (2) Jahresber. f. 1870, 814.

Amidosulfobrenzweinsäure, es 5 anstatt 7 Wasserstoffatome enthalten müsse (1).

Pepsin. E. Scheffer (2) stellt das Pepsin dar, indem Er die von gut gereinigten Schweinemagen abgelöste und feingekochte Schleimhaut mit salzsaurem Wasser einige Tage lang macerirt, die durchgeseihete Flüssigkeit 24 Stunden klären läfst, mit einem gleichen Volum gesättigter Kochsalzlösung vermischt, nach einigen Stunden das auf der Oberfläche schwimmende Pepsin abnimmt, prefst und ohne Anwendung künstlicher Wärme trocknet. Die so erhaltene stroh- bis braungelbe harte steife Substanz enthält aufser etwas Schleim noch ein wenig phosphors. Kalk und Chlornatrium, welche aber ihre Wirksamkeit nicht beeinträchtigen. Derselbe stellt gezuckertes Pepsin durch Vermischen des frisch geprefsten mit gepulvertem Milchzucker dar und trocknet an der Luft. Der Milchzucker trage vermöge seiner antiseptischen Eigenschaften zur Haltbarkeit des Pepsins bei. Die wässerige Lösung des Pepsins verdirbt rasch. Die die Verdauung befördernde Kraft des Pepsins prüft Scheffer durch Ermittelung der Zeit, welche zur Auflösung einer gegebenen Menge von geronnenem Eiweifs bei einer gewissen Temperatur erfordert wird. Die letzten Antheile Eiweifs verlangen zu ihrem Verschwinden einen verhältnifsmäfsig längeren Zeitaufwand, selbst wenn das Pepsin im Ueberschufs zugegen ist. 1 Gran gereinigtes Pepsin in 4 Unzen salzsaurem Wasser löste 400 Gran Eiweifs binnen 18 Stunden bei 24° auf.

Moschus. Chr. Rump (3) berichtet über die Eigenschaften und Kennzeichen eines guten ächten tonquinensischen Moschus. Nach Ihm besteht das riechende Princip 1) aus freiem kohlensaurem Ammoniak; 2) aus einer Spur Butter- oder

(1) Vgl. Jahresber. f. 1864, 646. — (2) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. **21**, 573 bis 584; Monit. scientif. [3] **2**, 998; Pharm. J. Trans. [3] **2**, 761, 783, 843; vgl. auch Jahresber. f. 1871, 852. — (3) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. **21**, 178 bis 190.

einer ähnlichen Säure; 3) aus einem neutralen eigenthümlichen ätherischen Oele.

Ammoniumsalz des Cantharidins.

Die Unbeständigkeit der Ammoniumverbindung des Cantharidins (1) hat E. Masing (2) veranlafst, dieselbe von Neuem zu untersuchen. Die durch Behandeln von Cantharidin mit Ammoniak bei 50° erhaltene Lösung enthielt nach Entfernung des überschüssigen Ammoniaks unter der Luftpumpe Ammoniak und Cantharidin, deren Mengenverhältnifs der Formel $\begin{matrix} C_5H_6O \\ C_5H_6O \end{matrix} \begin{matrix} \langle OH \\ \rangle O \\ \langle ONH_4 \end{matrix}$ entsprach. Durch fortgesetztes Eindampfen der Lösung unter der Luftpumpe bis zur Trockne wurde eine Verbindung von noch geringerem Ammongehalte erhalten.

Noctilucin.

Nach T. L. Phipson (3) ist die früher von Ihm (4) von einem Rochen abgenommene und beschriebene leuchtende Substanz, das Noctilucin, nicht allein die Ursache des Leuchtens abgestandener Fische und des Fleisches todter Thiere, sondern es wird auch von Glühwürmern, Leuchtkäfern, Skolopendern und wahrscheinlich von allen im Dunkeln leuchtenden Thieren abgesondert. Dieselbe Substanz scheine auch ziemlich häufig von manchen lebenden Pflanzen, z. B. von Agaricus, Euphorbia u. s. w. und durch die unter gewissen Bedingungen stattfindende Zersetzung pflanzlicher Stoffe, z. B. bei der Fermentation der Kartoffeln u. s. w., erzeugt zu werden.

Cholesterin im Wollfett.

E. Schulze (5) fand auch in dem in Weingeist unlöslichen Theil des Wollfetts, welcher 85 bis 90 Proc. desselben ausmacht, beträchtliche Mengen von Cholesterin, welches darin nur in Form von zusammengesetzten Aethern enthalten sein könne.

(1) Dragendorff und Masing, Jahresber. f. 1867, 726. — (2) Russ. Zeitschr. Pharm. **11**, 10. — (3) Compt. rend. **75**, 547; Dingl. pol. J. **205**, 571; Chem. News **26**, 180. — (4) Jahresber. f. 1860, 597. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 1075; vgl. auch Jahresber. f. 1870, 864.

Tetronerythrin.

Wurm (1) hat Tetronerythrin einen eigenthümlichen rothen Farbstoff genannt, welchen Er durch Ausziehen mit Chloroform aus der Rose, d. h. aus dem rothen warzigen Fleck über den Augen des *Auer- und Birkhahnes* gewonnen hatte. Bischoff (2) hat das Vorkommen desselben näher untersucht und beschrieben und Liebig (3) einige chemische Versuche damit angestellt. Nach den letzteren löst sich der Farbstoff in Schwefelkohlenstoff und in Aether und hinterläfst bei Behandlung mit letzterem eine geringe Menge einer farblosen Substanz. Der durch Verdunstung des Aethers wieder erhaltene Farbstoff schmilzt leicht und erstarrt körnig. In alkalischen Laugen ist er in der Kälte nicht löslich, leicht in heifser Salpetersäure unter Zersetzung, ohne die dem Hämatoïn entsprechende Färbung zu zeigen; die salpeters. Lösung hinterläfst einen weifsen wachsartigen Rückstand.

Rohseide, Farbstoff.

Nach E. Pfeiffer (4) ist der gelbe Farbstoff der Rohseide ein mehr oder weniger verändertes, seines Blaus beraubtes Chlorophyll und aus den vorkommenden grünlichen Cocons oder der grünlichen Rohseide konnte unverändertes Chlorophyll ausgezogen werden, welches in Blau und Gelb durch salzsäurehaltigen Aether spaltbar war.

Cochenillefarbstoff.

C. Liebermann und W. A. van Dorp (5) haben Beiträge zur Kenntnifs des Cochenillefarbstoffs geliefert, worüber nur eine kleine Anzahl chemischer Arbeiten (6) vorhanden ist, unter welchen die hervorragendste Stelle einnehmen zunächst die Untersuchungen von Warren de la Rue (6), welcher unter den Einwirkungsproducten der Salpetersäure auf den von Ihm als *Carminsäure* $C_{28}H_{14}O_{16}$ bezeichneten Farbstoff der Cochenille die *Nitro-*

(1) Pogg. Ann. **145**, 170; im Ausz. Chem. Centr. 1872, 168. — (2) Pogg. Ann. **145**, 171. — (3) Pogg. Ann. **145**, 173. — (4) Arch. Pharm. [3] **1**, 424. — (5) Ann. Chem. Pharm. **163**, 97 bis 120; Monit. scientif. [3] **2**, 724. — (6) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 788.

Cochenillefarbstoff.

coccussäure $C_{16}H_5N_3O_{18}$ nachwies, und die späteren von Hlasiwetz und Grabowski (1), denen zufolge de la Rue's Carminsäure, der Sie die Formel $C_{17}H_{18}O_{10}$ geben, ein Glycosid ist, das sich beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Zucker und in *Carminroth* $C_{11}H_{12}O_7$ spaltet, welches letztere durch Behandlung mit Aetzkali ein krystallisirbares Zersetzungsproduct, das *Coccinin* $C_{14}H_{12}O_5$ liefert. — Zur Darstellung der *Nitrococcussäure* tragen Liebermann und Dorp den käuflichen Cochenillecarmin, der eine sehr feinpulverige Verbindung des Farbstoffs mit Thonerde und Kalk ist, allmälig in kochende Salpetersäure von 1·37 spec. Gew. ein, so lange heftiges Aufbrausen stattfindet, nach kurzem Kochen und Eindampfen auf dem Wasserbad erhält man beim Erkalten einen Krystallbrei, der aus mit Oxalsäure gemengter Nitrococcussäure besteht. Durch Lösen in heifsem Wasser, Filtriren, Zusatz von Salpetersäure und Umkrystallisiren der beim Erkalten ausgeschiedenen Nitrococcussäure aus salpetersäurehaltigem Wasser erhält man die letztere rein in weifsen silberglänzenden Schuppen von der, von Warren de la Rue angegebenen, Zusammensetzung $C_8H_5(NO_2)_3O_3$. Die Ausbeute beträgt 6 bis 7 Proc. des angewendeten Carmins. Dieselbe beginnt zwischen 170 und 180° unter Zersetzung zu schmelzen und verpufft bei höherer Temperatur. Ihre Lösungen sind gelb, färben die thierische Faser und die Haut intensiv gelb und werden durch starke Säuren gefällt. Ihre wässerige Lösung giebt auf Zusatz von basisch-essigsaurem Blei einen gelben Niederschlag, der beim Kochen roth wird und beim Erkalten allmälig wieder eine hellere Farbe annimmt. Durch mehrstündiges Erhitzen von Nitrococcussäure mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr auf 180° spaltet sich dieselbe in Kohlensäure und *Trinitrocresol* nach der Gleichung $C_8H_5(NO_2)_3O_3 = CO_2 + C_7H_5(NO_2)_3O$.

(1) Jahresber. f. 1866, 646.

Cochenillefarbstoff.

Dieses Trinitrocresol besitzt die Eigenschaften, welche Duclos (1) von Seinem Trinitrocresol angiebt und welches früher auch schon von Fairlie (2) aus dem Cresol des Steinkohlentheers dargestellt worden ist. Es ist leicht löslich in Alkohol und fällt aus kochendem Wasser in langen gelben Nadeln aus, die bei 105 bis 106° schmelzen. Bei 20° erfordert es 458 Th. Wasser zur Lösung. Das *Kalisalz* krystallisirte aus concentrirter wässeriger Lösung über Schwefelsäure in kleinen rein gelben Nadeln. Nach dem Vorgang von Beilstein und Kellner (3) haben Liebermann und Dorp auch Ihr Trinitrocresol durch Reduction seiner alkoholisch-ammoniakalischen Lösung mit H_2S in *Amidodinitrocresol* $C_7H_5(NO_2)_2NH_2O$ verwandelt und alle von Jenen angegebenen Erscheinungen beobachtet. Hiernach ist das fragliche Trinitrocresol mit demjenigen aus Steinkohlentheer identisch und, ferner die Nitrococcussäure eine *Trinitrocresotinsäure*. — Liebermann und Dorp haben weiter durch Erhitzen von Carminroth mit concentrirter Schwefelsäure einen neuen Farbstoff, das *Ruficoccin* $C_{16}H_{10}O_6$, erhalten. Auch hier wird zur Darstellung desselben bei Anwendung von Cochenillecarmin viel Zeit und Mühe erspart. Man erhitzt die gelbrothe Lösung des Carmins in Schwefelsäure 2 bis 3 Stunden auf 130 bis 140°, wodurch die Farbe in Violett übergeht; den durch Eingiefsen dieser Lösung in Wasser hervorgebrachten, gut ausgewaschenen und getrockneten Niederschlag zieht man wiederholt mit kochendem Alkohol aus und filtrirt kochend. Beim Verdunsten der schön citronengelb fluorescirenden rothbraunen Lösung hinterbleibt ein braunes Pulver, das nach dem Auswaschen mit Wasser beim Umkrystallisiren aus Alkohol das Ruficoccin als ziegelrothen Farbstoff liefert, im Betrag von nahezu 10 Proc.

(1) Jahresber. f. 1859, 471. — (2) Jahresber. f. 1854, 606. — (3) Jahresber. f. 1863, 539.

des angewandten Cochenillecarmins. Dasselbe wird selbst in der Wärme von Wasser nur wenig, von Aether ebenfalls wenig mit schön grüngelber Fluorescenz, von Alkohol verhältnifsmäfsig am meisten gelöst; Alkalien geben schön cochenillefarbige Lösungen, aus denen Säuren gelbe Flocken fällen. Man bemerkt bei vorsichtigem Zusatz von Alkali zwei verschieden gefärbte Sättigungsstufen; so giebt wenig Ammoniak eine braune bis braunrothe, ein gröfserer Ueberschufs eine fuchsinrothe Lösung. Die Beizen werden mit cochenilleähnlichen aber viel trüberen Farben angefärbt. *Ruficoccinkalk* $C_{16}H_8CaO_6$ wird erhalten durch Lösen des Farbstoffs in überschüssigem Ammoniak, Fällen mit reinem Chlorcalcium und Verjagen des überschüssigen Ammoniaks durch Erwärmen in einem kohlensäurefreien Luftstrom. Derselbe bildet violettrothe Flocken, die nach dem Trocknen fast schwarz erscheinen. Essigsäureanhydrid wie Acetylchlorid wirken nur sehr schwer auf Ruficoccin ein. Erhitzt man das Ruficoccin mit Zinkstaub, indem man stets nur 1 g Substanz auf einmal anwendet, so erhält man ein geringes Sublimat von schönen Krystallblättchen, welche geprefst, sublimirt und aus Benzol umkrystallisirt einen *Kohlenwasserstoff* $C_{16}H_{12}$ vom Schmelzpunkt 183 bis 188° darstellten. Das durch Kochen mit einer Lösung von Chromsäure in Eisessig dargestellte Chinon des letzteren krystallisirt aus Eisessig oder Benzol in langen weifsen und sublimirt in hellgelben Nadeln, wie Anthrachinon, schmolz aber bei 250°, nachdem es bei 225° weich geworden war, während Anthrachinon daneben bei 275° schmolz. Die durch Kochen des Chinons mit concentrirter Schwefelsäure dargestellte Sulfosäure gab mit Kali eine rothe Schmelze, während Anthrachinonsulfosäure eine blaue liefert. Die Bildung des Kohlenwasserstoffs $C_{16}H_{12}$ aus dem Ruficoccin erklärt sich nach der Gleichung $C_{16}H_{10}O_6 - O_6 + H_2 = C_{16}H_{12}$. — Nach der Einwirkung der Schwefelsäure auf Cochenillecarmin bleibt beim Ausziehen des durch Wasser gefällten Farbstoffs mit Alkohol, welcher das Ruficoccin aufnimmt,

Cochenillefarbstoff.

Cochenillefarbstoff. zu etwa 30 Proc. des angewendeten Carmins ein schwarzes, in indifferenten Lösungsmitteln unlösliches Product, welches durch Lösen in Kalilauge, Filtriren und Fällen mit Säure gereinigt wurde und dessen Zusammensetzung nahezu mit der Formel $C_{32}H_{20}O_{13}$ stimmte. Dasselbe wird mit starker Salpetersäure in Nitrococcussäure und Oxalsäure zerlegt und liefert beim Erhitzen mit Zinkstaub einen Kohlenwasserstoff, der nach qualitativer Untersuchung (Schmelzp. 188°) identisch mit dem aus Ruficoccin erscheint. Es scheint daher das Nebenproduct denselben Kohlenstoffkern wie Ruficoccin zu enthalten. — Liebermann und Dorp haben ferner durch Erhitzen von Carminroth mit Wasser im verschlossenen Rohr auf 200° *Ruficarmin* $C_{16}H_{12}O_6$ erhalten. Zu dessen Darstellung wurde carmins. Blei mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure zersetzt und die filtrirte Flüssigkeit längere Zeit am aufsteigendem Kühler gekocht. Die Schwefelsäure wurde alsdann fortgeschafft durch längeres Kochen mit so viel kohlens. Blei, dafs die zuletzt zugesetzten Antheile blau wurden. Das auf ein geringes Volum eingedampfte dunkelrothe Filtrat, welches eine Lösung von Carminroth ist, wurde direct in Röhren mehrere Stunden erhitzt, wodurch der Röhreninhalt bis auf einen hellgelben Ton entfärbt wurde, während sich ein dunkler harzartiger Körper abgeschieden hatte. Dieser zeigte gegen Alkalien die Farbenreaction der Cochenillefarbstoffe, unterschied sich aber vom Carminroth durch seine völlige Unlöslichkeit in Wasser und vom Ruficoccin durch seine sehr leichte Löslichkeit in Alkohol. Nach der Aufnahme desselben durch Aether, Filtriren und Abdestilliren hinterblieben rothbraune Krusten, welche bei niederer Temperatur in Alkohol gelöst wurden. Allmäliger Zusatz von mit Salzsäure angesäuertem Wasser veranlafste zunächst eine Trübung der Flüssigkeit und dann die langsame Ausscheidung eines prachtvoll carminrothen Pulvers. So lange die Substanz noch feucht ist, läfst sie sich nicht auf dem Wasserbade erwärmen ohne harzartig zusammen-

zuschmelzen. Nach dem Trocknen im Exsiccator behält sie noch bei 115° ihr unverändertes Aussehen. Bei der Reduction mit Zinkstaub entsteht ein Kohlenwasserstoff. — Das Coccinin von Hlasiwetz und Grabowski (vgl. S. 843) erscheint als ein Ruficoccin, zu welchem sich Wasserstoff hinzuaddirt hat, oder stellt wahrscheinlicher den Farbstoff vor, ehe er sich zum Anthracenderivat verdichtet. Auf die betreffenden von Liebermann und Dorp gegebenen Structurformeln kann nur verwiesen werden.

Zusammensetzung der Knochen der Kaninchen.

E. Wildt (1) fafst die aus einer Untersuchung über die Zusammensetzung der Knochen der Kaninchen in den verschiedenen Altersstufen entwickelten Schlüsse folgendermafsen zusammen: 1) Die Knochen des Kaninchens beenden ihr Wachsthum im 6. bis 8. Monaten. 2) Der Wassergehalt junger Knochen beträgt 65 Proc., fällt alsdann und beträgt im ausgewachsenen Knochen nur noch 20·8 bis 26·7 Proc. 3) Der Fettgehalt frischer Knochen ist in der Jugend am geringsten, er beträgt in den ersten Lebenswochen 0·5 Proc., dann steigt er auf 1·5 Proc. und zeigt diesen Gehalt bis zum 3. Monat, worauf er von Neuem bis zum 8. Monat steigt, wo sich ein Fettgehalt von 17 bis 18 Proc. zeigt; in späteren Altersperioden scheint das Fett sich wieder zu vermindern. 4) Die in der Ernährungsflüssigkeit der Knochen enthaltenen, durch kaltes Wasser ausziehbaren Substanzen betragen in der Jugend 5 Proc., fallen dann aber schnell und betragen im ausgewachsenen Knochen noch 1·1 bis 1·4 Proc.; sie bestehen aus eiweifsartigen Stoffen und aus Phosphorsäure, Kohlensäure, Schwefelsäure, Chlor, Kali, Natron, Magnesia, Kalk und Eisen in wechselnden Mengen; Kieselsäure ist nicht darin vorhanden. 5) Die Menge des Osseïns des frischen wasserhaltigen Knochens scheint zu jeder Zeit eine ziemlich gleiche zu sein und schwankt zwischen 13 und 18 Proc.; auf die

(1) Inauguraldissertation, Leipzig 1872, S. 1 bis 58.

Zusammensetzung der Knochen der Kaninchen.

wasser- und fettfreie, sowie von den in kaltem Wasser löslichen Substanzen befreite Knochensubstanz bezogen, beträgt dagegen das Osseïn in der Jugend 46 bis 49 Proc., fällt dann proportional mit dem zunehmenden Alter und zeigt der ausgewachsene Knochen noch 25·7 bis 29·7 Proc. Osseïn. 6) Die reine Knochensubstanz enthält nur phosphors. Calcium, phosphors. Magnesium, kohlens. Calcium und Fluorcalcium. a. Das phosphors. Calcium, welches den gröfsten Theil der Mineralbestandtheile der Knochensubstanz ausmacht, nimmt auf letztere bezogen proportional mit dem Alter zu, die Knochenasche aber wird mit zunehmendem Alter ärmer an phosphors. Calcium; letztere enthält in der Jugend 86 Proc., im Alter 82 Proc. phosphors. Calcium. Aufser dem dreibasischen phosphors. Calcium ist in den Knochen jeden Altersstadiums noch eine gewisse Menge des zweibasischen Salzes enthalten; ein Fehlen des letzteren kann Ursache oder Folge bestimmter Fälle der Knochenbrüchigkeit sein. b. Das phosphors. Magnesium ist sowohl in Bezug auf Knochensubstanz wie auf Knochenasche in der Jugend in etwas gröfserer Menge vorhanden, als im Alter; es beträgt in jungen Knochen 3 Proc. der Asche, in ausgewachsenen 1·8 bis 2 Proc. c. Das kohlens. Calcium ist in der Jugend in geringerer Menge vorhanden, als im Alter; es beträgt in der Jugend 8·3 Proc. der Knochenasche, im ausgewachsenen Knochen 11·2 bis 13·2 Proc. Das Verhältnifs zwischen dem kohlens. und phosphors. Calcium ist in der Jugend ein weiteres als im Alter. d. Das Fluorcalcium scheint zu jeder Zeit in ziemlich gleicher Menge in der Knochenasche enthalten zu sein; der Gehalt schwankt zwischen 1·6 bis 3·8 Proc. 7) Die Differenzen in der Zusammensetzung der Knochen der erwachsenen Thiere scheinen, vielleicht mit Ausnahme des Fettgehaltes, nur durch die Individualität bedingt zu sein, so dafs das Alter auf den ausgewachsenen Knochen von keinem Einflufs ist.

G. Hüfner (1) hat bei Untersuchungen über ungeformte Fermente und ihre Wirkungen nach v. Wittich's (2) Verfahren durch Ausziehen mit Glycerin und Fällen durch Eingiefsen in Alkohol aus dem Pankreas das wirksame Präparat dargestellt. Irgend eine bestimmte Form, ein charakteristisches Gefüge, das auf eine Organisation hätte schliefsen lassen, war an den kleinsten Pulvertheilchen selbst bei starker Vergröfserung nicht wahrzunehmen. Das Präparat war schneeweifs und völlig amorph, erwies sich bei der Verbrennung als schwefel- und stickstoffhaltig, hinterliefs aber zugleich einen unorganischen Rückstand, der etwas Chlornatrium und phosphorsaure Magnesia enthielt. Dasselbe verwandelte gekochte Stärke in kürzester Zeit bei Zimmertemperatur in Zucker; aber auch Fibrinflocken, gekochte wie rohe, wurden von ihm bei 30° allmälig angefressen und am Ende völlig verdaut. Liefs man einige Körnchen mit Wasser und einigen Tropfen neutralen Olivenöls während einer Nacht bei 40° zusammenstehen, so zeigte das durchgeschüttelte Gemisch eine entschieden saure Reaction. Das pulverförmige Präparat ist nicht hygroskopisch und erleidet auch nach längerem Erwärmen auf 100° keinen Gewichtsverlust; eben so wenig verliert es bei dieser Temperatur seine Wirksamkeit. Die einzige auffallende Verschiedenheit, welche zwischen dem chemischen Verhalten des Präparats und demjenigen des durch Alkohol gefällten Eiweifses besteht, ist des ersteren Wiederlöslichkeit in destillirtem Wasser. Mit der beim Kochen eintretenden Gerinnung der wässerigen wie der glycerinigen Lösung hört sowohl die fibrinverdauende als auch die diastatische und fettzersetzende Wirkung auf. Diese Gerinnung ist die Folge einer Zersetzung in einen gelöst bleibenden und einen sich ausscheidenden Körper. — Hüfner hat ferner auch aus den Speicheldrüsen und den Lungen sowie aus faulendem Käse Substanzen dar-

Gährung und Fermente. Ungeformte Fermente.

(1) J. pr. Chem. [2] 5, 372 bis 396. — (2) Jahresber. f. 1870, 894.

Ungeformte Fermente.

gestellt, welche Fibrin verdauen so gut wie der Fermentkörper des Pankreas und welche ebenfalls diastatische Kraft besitzen. Nach den Analysen des Pankreasferments, des Speicheldrüsenferments, des Lungenferments, des Käseferments sowie derjenigen des Emulsins nach Buckland Bull (1) im Vergleich mit denjenigen des Hühnereiweifses schliefst Hüfner, dafs alle bisher nach besseren Methoden isolirten analysirbaren Fermente von den Eiweifskörpern wesentlich verschiedene Substanzen sind, und es sogar bei ihrem höheren Gehalte an Sauerstoff wahrscheinlich werde, dafs sie hauptsächlich durch Oxydation aus Eiweifs entstanden seien.

J. W. Gunning (2) entzog den Hefen ihr Gährungsvermögen durch Glycerin, welches v. Wittich (3) für ähnliche Zwecke anzuwenden lehrte. Das Filtrat enthält keine unter dem Mikroskop erkennbaren Zellen, kann ohne dafs Reduction eintritt mit der Fehling'schen Probeflüssigkeit erwärmt werden und setzt schnell Rohrzucker in Glycose um. Die ausgezogenen Hefezellen sind ganz unwirksam nicht allein auf eine Rohrzuckerlösung, sondern auch auf eine Glycoselösung und erlangen ihre Haupteigenschaft erst wieder, wenn etwas von der Fermentlösung zu ihnen gesetzt wird. Nach weiteren Versuchen stellt die Pasteur'sche Flüssigkeit, welche Rohrzucker, weinsaures Ammoniak und Hefenasche enthält, für sich allein keine Nahrung für die Hefenzellen dar, wohl aber bei Anwesenheit von Eiweifskörpern oder Fermenten.

Hefe und alkoholische Gährung.

Marie Manasseïn (4) schliefst nach Versuchen mit durch Erhitzen oder Kochen getödteter Hefe, dafs lebende Hefezellen zur alkoholischen Gährung nicht nothwendig seien. Dieselbe hält es für mehr als wahrscheinlich, dafs

(1) Jahresber. f. 1849, 494. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 821 (Corresp.). — (3) Jahresber. f. 1870, 894. — (4) Mikroskopische Untersuchungen, herausgegeben von Julius Wiesner, Stuttgart 1872, S. 116 bis 128.

das specifische Ferment der alkoholischen Gährung in der lebenden Hefezelle und in einigen Schimmelarten ebenso wie das Emulsin in den süfsen Mandeln gebildet werde, und erklärt die von Ihr beobachtete Thatsache, dafs die Anwesenheit von Alkohol erst nach 48 stündiger Berührung der todten Hefemasse mit der Gährflüssigkeit nachgewiesen werden konnte, durch den langsamen Verlauf der endo- und exosmotischen Vorgänge in der todten durchgekochten oder erhitzten Hefezelle, welche für die unmittelbare Berührung des in den Zellen enthaltenen Ferments mit der Gährflüssigkeit nothwendig sind.

J. Boussingault (1) hat die Gährung von Früchten untersucht, indem Er den Gehalt an Zucker und Säure vor und nach der Gährung und die gebildete Alkoholmenge bestimmte. In den drei aufgeführten Fällen waren nach Vollendung der Gährung nur Spuren von Zucker geblieben. Bei den *Heidelbeeren* hätte der verschwundene reductionsfähige Zucker nach der Umsetzungsgleichung 305·9 g Alkohol liefern müssen, während 239·63 g oder 78 Proc. erhalten wurden. Diese 239·63 g Alkohol entsprechen einer Entwicklung von 229·3 g Kohlensäuregas, der Gewichtsverlust betrug 320·2 g. Es fand keine ausgesprochene Vermehrung der Säuremenge statt. Bei den *weifsen Trauben* von Lampertsloch hätten die 1688·46 g verschwundenen Zuckers 862·60 g Alkohol liefern müssen, während 781·41 oder nahezu 91 Proc. erhalten wurden. Der erzeugte Alkohol entspricht einer Kohlensäureentwicklung von 747·8 g, der Gewichtsverlust betrug 760·5 g. In einer früheren Periode der noch unvollendeten Gährung betrug die gebildete Alkoholmenge 90 Proc. der aus dem bis dahin verschwundenen Zucker berechneten. Die Säurezunahme war unbeträchtlich. Bei *Honig* hätte der verschwundene Zucker 193·57 g Alkohol liefern sollen, während 177·65 g oder

Gährung von Früchten.

(1) Ann. chim. phys. [4] 26, 362 bis 375.

91 Proc. erhalten wurden. Der erzeugte Alkohol entspricht einer Kohlensäureentwicklung von 170 g, der Gewichtsverlust betrug 190 g.

Alkoholerzeugung in Früchten.

Pasteur (1) hat ähnliche Versuche wie Lechartier und Bellamy (2) über die Veränderung der Früchte und insbesondere über die Erzeugung von Alkohol in denselben angestellt, nur mit dem Unterschiede, dafs er die Früchte in Kohlensäure brachte. Schon nach 24 Stunden war die Gegenwart von Alkohol sehr bemerkbar, auch wurde eine Wärmeentbindung wahrgenommen. G. Lechartier und F. Bellamy (3) theilen nochmals Hauptresultate Ihrer erwähnten Untersuchung mit und betonen, dafs die Zerstörung von Zucker und die Bildung von Kohlensäure und Alkohol vor sich gehen kann, ohne dafs man im Innern der Frucht Alkoholferment findet.

Bacterien.

A. Polotebnow (4) wird durch angestellte Versuche und unmittelbare Beobachtung unter dem Mikroskop zu der Annahme genöthigt, dafs sowohl die Entstehung als auch die Vermehrung der Bacterien nur im Wege ihrer unmittelbaren Entwicklung aus näher beschriebenen kleinsten, von Penicilliumsporen abgeschnürten Zellen und Myceliumszellen möglich und dafs das einmal zur Entwicklung gelangte Bacterium einer weiteren Vermehrung nicht fähig ist.

Penicillium.

W. Manassein (5) stützt auf zahlreiche Versuche die Behauptung, dafs zur Zeit gar kein Grund vorhanden ist, einen genetischen Zusammenhang zwischen Penicillium glaucum und Bacterien im Sinne von Polotebnow anzunehmen. Derselbe hat ferner den Einflufs verschiedener Stoffe auf die Entwicklung des Penicilliums verfolgt, indem Er die Parallelaussaaten, welche in reiner Pasteur'scher

(1) Compt. rend. **75**, 1054; im Ausz. Chem. Centr. 1872, 806. — (2) Jahresber. f. 1869, 1097. — (3) Compt. rend. **75**, 1203. — (4) Mikroskopische Untersuchungen, herausgegeben von Julius Wiesner, Stuttgart 1872, S. 127 bis 154. — (5) Mikroskopische Untersuchungen, herausgegeben von Julius Wiesner, Stuttgart 1872, S. 155 bis 189.

Flüssigkeit (1) gemacht worden waren und immer die Bildung eines Myceliumhäutchens mit üppiger Fructification auf der Oberfläche zeigten, während am Boden sich gröfsere oder kleinere Wölkchen aus Mycelien nnd keimenden Sporen bildeten, verglich mit den nach Zusatz verschiedener Mengen der betreffenden Substanzen wahrzunehmenden Erscheinungen. Nach Zusatz von 1 bis 7 Proc. *Kaliumchlorat* konnte in keinem einzigen Falle irgend welche erhebliche Verschiedenheit bemerkt werden. Nach Zusatz von *schwefels. Kupferoxyd* trat bei $^1/_{16}$ Proc. kein Unterschied ein; bei $^1/_8$ Proc. waren die ersten Spuren des Häutchens um einen Tag später, die Fructification fast gleichzeitig eingetreten; bei $^1/_4$ Proc. war das Häutchen um 45 Tage später, Fructification gar nicht erschienen; bei $^1/_3$ Proc. war die Bildung eines spärlichen Häutchens 11 Tage später eingetreten; bei 1 und mehr Proc. war selbst nach 6 Monaten keine Entwickelung des Pilzes zu sehen. Nach Zusatz von *Alaun* wurde bei 1 bis 3 Proc. eine spärliche Keimung von Makrosporen beobachtet, in concentrirteren Lösungen war selbst eine solche nicht mehr zu finden. Nach Zusatz von *Sublimat* bis zu $^1/_{60}$ Proc. herunter war keine Spur von Entwickelung bemerkbar; am 120. Tage lagen die ausgesäeten Sporen auf der Oberfläche der bedeutend verdunsteten aber noch vollständig klaren Flüssigkeit. Nach Zusatz von *Alkohol* fiel bei 2 Proc. keine Veränderung auf; bei 4 Proc. erschien das Häutchen um 2 bis 3 Tage später und etwas dünner, auch die Fructification verspätete sich etwas; bei 8 und bei 10 Proc. war nur sehr spärliche Fructification; bei 16 Proc. trat kein Häutchen mehr auf, aber das Mikroskop zeigte ziemlich viele keimende Sporen, welche bei 37 Proc. fast gänzlich verschwunden waren; bei höheren Proc. schieden sich aus

Penicillium.

(1) Sauer reagirende Mischung der Lösungen von Rohrzucker, weinsaurem Ammoniak und Hefenasche.

Penicillium. den Versuchsflüssigkeiten Krystalle aus, wonach bei Beurtheilung des Einflusses des Alkohols auf die Schimmelpilze die Ausscheidung von in Alkohol unlöslichen Salzen aus dem Nährsubstrate mit in Betracht zu ziehen ist. Nach Zusatz von *Phenylsäure* bis zu $^1/_{50}$ Proc. herunter war keine dem blofsen Auge bemerkbare Veränderung eingetreten; bei $^1/_{40}$ Proc. zeigte das Mikroskop, dafs einige Sporen gekeimt hatten, doch die Keimfäden waren höchst dünn und ihr Inhalt körnig; Sporen, welche in der Flüssigkeit mit $^1/_{20}$ Proc. gelegen hatten, gaben bei nochmaliger Aussaat in reine Pasteur'sche Flüssigkeit nicht nur keine Fructification, sondern auch keine Keimung. Nach Zusatz von *salzs. Morphin* war erst bei 1 bis $1^1/_2$ Proc. die Bildung des Häutchens und der Eintritt der Fructification etwas verzögert, die mikroskopische Untersuchung zeigte aber gröfsere Breite von Mycelienfäden und gröfsere Anzahl von Pinselbildungen, ferner selteneren grobkörnigen Inhalt der Mycelien; nach weiteren Versuchen in destillirtem Wasser und in 10procentiger Zuckerlösung mit $^1/_2$ bis $1^1/_2$ Proc. salzs. Morphin scheint letzteres eine Stickstoffquelle für Penicillium glaucum zu bilden. Nach Zusatz von *salzs. Chinin* zeigte sich schon bei $^1/_{10}$ bis $^1/_4$ Proc. eine kleine Hemmung; in 10procentiger Zuckerlösung war schon bei $^1/_4$ Proc. selbst keine Keimung der Sporen bemerkbar, wohl mit in Folge der Abwesenheit der Nahrung. — Im Allgemeinen also verliert nach Zusatz der untersuchten Stoffe bei einem gewissen Procente das Penicillium die Fähigkeit zu fructificiren, bei höherem Procente sieht man nur gekeimte Sporen, endlich aber bei noch höherem Procentgehalte hört selbst die Keimung auf. Nie erscheinen aber irgend welche Formen, die nicht zu dem gesetzlichen Entwicklungscyclus des Penicilliums gehören. Die ganze Veränderung besteht nur in Verkleinerung der Dimensionen und im Grobkörnigwerden des Inhalts. Kein einzigesmal wurden Bacterien gesehen.

Verschiedene Arten der Alkoholhefe.

Nach morphologischen Studien von Engel (1) stellen die Alkoholfermente zwei verschiedene Genera dar. Das erste *Saccharomyces*, Meyen, besitzt folgende Arten: 1) Saccharomyces cerevisiae, Meyen; 2) Saccharomyces minor (neue Art; Brotferment); 3) Saccharomyces ellipticus (Weinferment Pasteur's); 4) Saccharomyces Pastorianus (Varietät des Weinferments Pasteur's, welche eine wohlgekennzeichnete Art ist); 5) Saccharomyces exiguus; 6) Saccharomyces conglomeratus; 7) Saccharomyces mycoderma (Blume des Weines oder des Bieres). Das zweite Genus, für welches Engel den Namen *Carpozyma* vorschlägt, schliefst nur eine einzige Art in sich, die man auf allen Früchten trifft. Kützing hatte sie *Cryptococcus vini* und Rees mit Zweifel *Saccharomyces apiculatus* genannt. Die Fructificirung derselben war bisher Niemandem gelungen. Engel beschreibt die beiden Genera und die Fructificirung der letzteren.

Assimilation von Ammoniak durch Hefe.

Nach Griefsmayer (2) bleibt das von Pasteur (3) erkannte Ernährungsvermögen von Ammoniaksalzen für Hefe aufrecht erhalten, da gegenüber der von Liebig (4) behaupteten fehlerhaften Bestimmung des Ammoniaks die phosphors. Ammoniak-Magnesia beim Erhitzen in Wasser nicht nur mit Magnesia sondern sogar ohne letztere ihr Ammoniak entweichen läfst (5).

Alkoholische Gährung.

Dumas (6) hat unter Beihilfe von Gayon Versuche über Gährung angestellt, deren Ergebnisse Er folgendermafsen zusammenfafst: Keine in einer zuckerhaltigen Flüssigkeit hervorgerufene chemische Bewegung schien fähig,

(1) Compt. rend. **74**, 468. — (2) Compt. rend. **74**, 1202. — (3) Jahresber. f. 1860, 516. — (4) Jahresber. f. 1870, 891. — (5) Die Genauigkeit der Ammoniakbestimmungsmethode durch Kochen mit gebrannter Magnesia und Auffangen des ausgetriebenen Ammoniaks ist aus demselben Anlafs schon bestätigt worden von Märcker, Jahresber. f. 1871, 895. — (6) Compt. rend. **75**, 277 bis 295; Monit. scientif. [3] **2**, 744.

Alkoholische Gährung.

die Umwandlung des Zuckers in Alkohol und Kohlensäure herbeizuführen. Die durch die Gährung selbst erzeugten Bewegungen werden nicht auf merkliche Abstände fortgepflanzt, weder durch irgend welche wässerige, noch ölige, noch metallische Flüssigkeit, auch nicht durch die dünnsten Membranen und selbst nicht bei aufeinandergelagerten Flüssigkeiten von einer Schicht zur anderen. Unter dem Einfluſs gewisser Salze können Hefe, Zucker und Wasser ohne stattfindende Gährung zusammen sein, wenngleich der Zucker vorher durch die Hefe intervertirt worden ist. Die einfache Gährung zwischen Zucker, Hefe und Wasser läſst sich regeln und messen wie eine chemische Reaction. Ihre Dauer ist proportional der in der Flüssigkeit enthaltenen Zuckermenge, ihr Verlauf langsamer in der Dunkelheit und noch langsamer im luftverdünnten Raum. Während der Gährung erzeugt sich keine Oxydation, im Gegentheil verwandelt sich der Schwefel in Schwefelwasserstoff. Neutrale Gase beeinflussen nicht die Wirkung der Hefe. Säuren, Basen, Salze können einen beschleunigenden, verzögernden, trübenden und zerstörenden Einfluſs haben, aber die beschleunigende Wirkung ist selten. Sehr geringe Säuremengen ändern nichts, gröſsere wirken zerstörend. Sehr geringe Alkalimengen verzögern die Gährung, gröſsere unterdrücken sie. Die Carbonate der Alkalien hindern nur in groſsen Mengen, diejenigen der Erden nicht. Die neutralen Salze des Kaliums und einiger anderen Basen belassen den natürlichen Gang. Kaliumsilicat, Natriumborat, Seife, schwefligs. und unterschwefligs. Salze, neutrales Kaliumtartrat, Kaliumacetat gestatten die physiologische Analyse der Hefe und ihrer Wirkungsweise. — Auch über

Borax gegen Fermente.

die Wirkungen des Borax auf Fermente theilt Dumas (1) Beobachtungen mit. Nach denselben coagulirt der Borax die Bierhefe und die darüber stehende Flüssigkeit inter-

(1) Compt. rend. 75, 295; Monit. scientif. [3] 2, 755.

vertirt nicht mehr den Rohrzucker. Eine Boraxlösung löst die Eiweifsmembranen auf, wie z. B. diejenigen, welche sich vom Eierweifs beim Zertheilen in Wasser trennen. Der Borax hebt auch die Wirkung der Synaptase, der Diastase, des Myrosins auf.

Fermente.

A. Trécul (1) theilt eine Beobachtung über Bierhefezellen mit, welche gleich Monaden beweglich geworden waren. Derselbe (2) vertheidigt die von Ihm (3) behauptete Urzeugung (Heterogenie) von Fermenten gegenüber den Untersuchungen von H. Hoffmann (4), Madame Lüders (5), Pasteur (6).

Gährung.

Hierauf äufsern sich: Balard (7), welcher an die Ergebnisse der vor acht Jahren zur Wiederholung einiger Versuche Pasteur's niedergesetzten Commission (8) erinnert; Fremy (9), welcher die Unterscheidungspunkte zwischen Ihm (10) und Pasteur bezüglich der Gährung darlegt; E. Blanchard (11), welcher über die altbekannte allgemeine Verbreitung der Eier und Keime einer Menge niederer Organismen spricht. — Pasteur (12) erinnert an Seine (13) Beobachtungen über die Natur und den Ursprung der Fermente von 1862 und 1863, von welchen weder Frémy noch Trécul Kenntnifs zu haben schienen.

E. Fremy (14) leitet die in Aussicht gestellte Mittheilung von Untersuchungen über Gährung ein durch eine

(1) Compt. rend. **74**, 23; Monit. scientif. [3] **2**, 136. — (2) Compt. rend. **74**, 158 bis 161; Monit. scientif. [3] **2**, 139. — (3) Jahresber. f. 1865, 603 (1); f. 1871, 880. — (4) Jahresber. f. 1871, 881. — (5) Botanische Zeitung 1866, **24**, 33. — (6) Jahresber. f. 1857, 508; f. 1858, 484; f. 1859, 549; f. 1860, 108, 514; f. 1861, 159, 726; f. 1862, 475; f. 1863, 578; f. 1871, 829; vgl. auch Jahresber. f. 1864, 580 (2). — (7) Compt. rend. **74**, 161, 205. — (8) Vgl. Jahresber. f. 1864, 580 (2). — (9) Compt. rend. **74**, 164, 209; Monit. scientif. [3] **2**, 143. — (10) Vgl. Jahresber. f. 1864, 580 (2). — (11) Compt. rend. **74**, 167. — (12) Compt. rend. **74**, 209; Monit. scientif. [3] **2**, 144. — (13) Vgl. die Anm. (6). — (14) Compt. rend. **74**, 276 bis 289; Monit. scientif. [3] **2**, 195.

Gährung. Erörterung des Begriffs der Gährungserscheinungen und eine Darlegung der Pasteur'schen Ansichten. Für die Pasteur zugeschriebene Weinconservirung (1) durch Erhitzen habe, wie auch P. Thénard (2) darlegt, zuerst Appert und dann de Vergnette-Lamothe das Mittel gegeben. Hierauf tritt Balard (3) für Pasteur ein. Wurtz (4) macht gegenüber der Behauptung von Fremy, dafs gegenwärtig zwei Gährungstheorieen beständen, die Pasteur'sche und die von Ihm selbst erhaltene, darauf aufmerksam, dafs die letztere von Liebig stamme und zuerst durch Dessen Traité de Chimie organique, traduit par Gerhardt, in Frankreich bekannt geworden sei, wenn auch die Bezeichnung „halborganisirt" für die complexen stickstoffhaltigen Materien Fremy (5) angehöre. Hiernach beruft Sich Fremy (6) auf Chevreul (7), nach Dessen historischen Untersuchungen diese Theorie schon in den Schriften von Van Helmont und von Stahl ausgesprochen sei. E. Fremy (8) bekämpft dann die Meinung Pasteur's, dafs die Fermente sich von ihren in der Luft befindlichen Keimen ableiteten, durch Mittheilung von Versuchen, durch welche nach Seinem Dafürhalten 1) alkoholische Milchsäure- und Buttersäuregährung erzeugt wurde ohne Zutritt atmosphärischer Keime; 2) Fermente in organischen Zellen gebildet wurden, in welche atmosphärische Keime nicht dringen konnten; 3) zum Nachweis der gegenseitigen Umwandlung der Fermente mit den nämlichen Organismen und den nämlichen Gährungsflüssigkeiten die alkoholische, die Milchsäure- und die Buttersäuregährung erzeugt wurde. Dumas (9) kann sich den Folgerungen von Fremy nicht anschliefsen, da Er weder in Dessen Versuchsbedingungen noch in Dessen

(1) Vgl. Jahresber. f. 1865, 827; f. 1869, 1112. — (2) Compt. rend. **74**, 293. — (3) Compt. rend. **74**, 289. — (4) Compt. rend. **74**, 292. — (5) Jahresber. f. 1864, 580 (2). — (6) Compt. rend. **74**, 355; Monit. scientif. [3] **2**, 202. — (7) Compt. rend. **74**, 409, 898. — (8) Compt. rend. **74**, 356 bis 366. — (9) Compt. rend. **74**, 366.

Apparaten die von Pasteur angewendeten wiederfindet. In ähnlichem Sinne spricht sich Balard (1) aus. Pasteur (2) antwortet auf die Angriffe von Fremy und hält die Behauptung fest, dafs die vier veränderlichsten Flüssigkeiten des Thier- und Pflanzenhaushalts, nämlich das Blut, der Urin, die Milch, der Traubensaft unfähig sind, in Berührung mit reiner Luft irgend welche Gährung zu erleiden, weil der gesunde und normale Thier- und Pflanzenkörper für den Eintritt äufserer Keime und Fermente geschlossen ist. Ist letzterer möglich, so entstehen häufig mitunter schreckliche Krankheitszustände. Pasteur (3) kritisirt ferner die Versuche von Fremy unter Anführung und Anstellung von Gegenversuchen, bei welchen unter sonst gleichen Bedingungen bei sorgfältigerem Abschlufs der Luft z. B. Milch unverändert geblieben war.

Gährung.

Nach Versuchen von L. Pasteur (4) stammt der Hefenkeim, welcher den Traubensaft in den Kufen zur Gährung bringt, von der Oberfläche der Weinbeeren und nicht aus dem Inneren derselben, da der von ihnen befreite Traubensaft von selbst nicht gährungsfähig ist. Hierauf entgegnet Fremy (5) und Pasteur (6) antwortet. A. Béchamp (7) macht darauf aufmerksam, dafs Seine (8) vor acht Jahren ausgeführten Untersuchungen, wonach das Ferment des Traubensafts ein von der Oberfläche der Beeren kommender Schimmel sei und ferner der Weintraubenkamm und die Blätter des Weinstocks die Fermentträger bilden, durch die erwähnte Beobachtung von Pasteur einfach bestätigt worden seien.

Hefenkeim des Traubensafts.

L. Pasteur (9) theilt weitere Thatsachen mit, wonach die Gährung zu betrachten ist als eine unerläfsliche Folge

Gährung.

(1) Compt. rend. **74**, 366. — (2) Compt. rend. **74**, 403; Monit. scientif. [3] **2**, 207. — (3) Compt. rend. **74**, 505; Monit. scientif. [3] **2**, 210. — (4) Compt. rend. **75**, 781. — (5) Daselbst 784. — (6) Daselbst 784, 900. — (7) Daselbst 1284. — (8) Jahresber. f. 1864, 331. — (9) Compt. rend. **75**, 784 bis 791.

Gährung. von Lebensvorgängen unter Ausschlufs unmittelbarer Verbrennungen durch freien Sauerstoff. Jedes Wesen, jedes Organ, jede Zelle, welche ganz ohne oder ohne ausreichende Mitwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs lebt, dient als Ferment für die Materie, welche ihr als volle oder theilweise Wärmequelle dient (1). Hierauf entgegnet Fremy (2) und Pasteur (3) antwortet. E. Fremy (4) bleibt in einer späteren Erwiderung bei der Behauptung, dafs der Einflufs des atmosphärischen Staubs bei den Gährungserscheinungen nur ein secundärer und zufälliger sei, der wahre Ursprung der Fermente liege in dem gährenden Mittel selbst. Traubensaft in zu geringer Menge oder in engen Gefäfsen gähre auch an der Luft nicht. In einer weiteren Gegenantwort schleudert Pasteur (5) gegen Fremy den Vorwurf, dafs Er sich zum Verfechter (champion) der deutschen Wissenschaft mache und wiederholt, dafs unter keinen Umständen die Eiweifssubstanz des Safts der Trauben oder die Zellen dieser Frucht Hefezellen in sich schliefsen. E. Fremy (6) giebt eine weitere Entgegnung, in welcher Er sich wiederholt auf die Bildung von Alkohol in von Kohlensäure umgebenen Früchten (7) beruft, welche Pasteur nicht als eine wahre Alkoholgährung anerkennt. — Pasteur (8) liefert später gegenüber Fremy (vgl. Zeile 7) den experimentellen Beweis, dafs auch einzelne Tropfen des Safts einer im Mörser zerriebenen Traube in verschlossenen Röhren in Gährung kommen, was zu weiteren Discussionen zwischen Fremy (9) und Ihm (10) führt, die damit enden, dafs Pasteur (11) Sich mit der

(1) Bezüglich früherer Darlegung derartiger Anschauungen vgl. A. Mayer, Jahresber. f. 1871, 883. — (2) Compt. rend. **75**, 790. — (3) Daselbst 791, 900. — (4) Compt. rend. **75**, 973 bis 981. — (5) Compt. rend. **75**, 981. — (6) Compt. rend. **75**, 984. — (7) Vgl. diesen Bericht S. 852. — (8) Compt. rend. **75**, 1056. — (9) Compt. rend. **75**, 1058, 1063. — (10) Compt. rend. **75**, 1062, 1066. — (11) Compt. rend. **75**, 1170, 1172, 1217.

Anerkennung der Genauigkeit Seiner Versuche zufrieden giebt, wenn auch Fremy (1) auf der Meinung beharrt, dafs der Organismus die Fermente erzeuge. Gährung.

A. Trécul (2) führt aus, dafs *Amylobacter* unter analogen Bedingungen wie die Hefe lebt und gewifs nicht durch aus der Atmosphäre gekommene Keime entstanden ist.

Derselbe (3) bestreitet auch die Schlufsfolgerungen, welche Pasteur (4) aus den Versuchen mit Traubensaft zieht und begründet in der Discussion mit Pasteur (5) wiederholt Seine (6) eigenen Anschauungen über die Entstehung und Umwandlungen der Fermente.

A. Béchamp (7) erinnert an frühere Mittheilungen über die Entwickelung des Schimmels in von eiweifsartigen Körpern absolut befreiten Medien, unter dessen Einflufs eine Natriumacetatlösung Alkohol liefern kann (8), eine Ammoniumoxalatlösung Alkohol und Essigsäure (8), eine Zucker- oder Stärkelösung Alkohol, Essigsäure und bei gewisser Beschaffenheit der zugefügten Mineralsubstanzen Milchsäure, Buttersäure u. s. w. Derselbe theilt weitere Versuche über die Rolle des Schimmels als Ferment und über die Umwandlung desselben in den verschiedensten Medien mit (9). In einer späteren Mittheilung giebt Béchamp (10) die literarischen Belege, wonach Er (11) zuerst die Gährungen durch geformte Fermente als Ernährungserscheinungen beleuchtet und also nicht Pasteur diese physiologische Theorie der Gährung begründet habe. Auch erinnert Derselbe in Gemeinschaft mit A. Estor (12) an frühere Mittheilungen von Versuchen über den Ursprung und die Entwickelung der Bacterien (13), über Alkohol-

(1) Compt. rend. **75**, 1170. — (2) Compt. rend. **75**, 791. — (3) Compt. rend. **75**, 987, 1160, 1168, 1218. — (4) Dieser Bericht S. 859. — (5) Compt. rend. **75**, 990, 1167. — (6) Jahresber. f. 1871, 880. — (7) Compt. rend. **75**, 1199. — (8) Jahresber. f. 1870, 684. — (9) Vgl. auch Jahresber. f. 1871, 881. — (10) Compt. rend. **75**, 1519. — (11) Jahresber. f. 1864, 576. — (12) Compt. rend. **75**, 1523. — (13) Compt. rend. **66**, 859.

gährung durch Mikrocymen der Leber (1), über die Natur des Fibrins (2) und der Blutkörperchen (3), wonach jedes lebende Wesen von Mikrocymen erfüllt ist und daher in sich selbst mit diesen mikrophyten Fermenten die wesentlichen Elemente des Lebens, der Krankheit, des Todes und der gänzlichen Zerstörung trägt. Vorher hatte Béchamp (4) weitere Angaben über die spontane Alkohol- und Essigsäuregährung in der Leber und über den, auch bei Ausschlufs von Alkoholgenufs, nachweisbaren Alkoholgehalt des menschlichen Urins gemacht.

Gährung und Hefe. Béchamp (5) giebt eine Darlegung Seiner (6) Untersuchungen und Anschauungen über Fermententwickelung und Gährung und fügt die Beobachtung bei, dafs es Ihm unter 5 Fällen alkoholischer Gährung durch Bierhefe 4 mal gelungen ist, die Bildung von Leucin und Tyrosin nachzuweisen. In einem Falle wurden mit 350 g Hefenteig, welcher 84 g Trockensubstanz darstellte, 5 g reines *Leucin* und mehr als 5 dcg prächtiges *Tyrosin* erhalten.

Gährungswidrigkeit des Borax. Béchamp (7) hat unter Bezugnahme auf die Bemerkung von Dumas (8), dafs eine in mehrtägiger Berührung mit Boraxlösung gewesene Hefe nach der Trennung von derselben die alkoholische Gährung hervorrufen kann, Sich durch Versuche überzeugt, dafs Borax, nicht aber Borsäure, die Inversion des Zuckers verzögert, und hat Sich ferner vergewissert, dafs dasselbe durch Natriumdicarbonat in höherem Grade geschieht, als durch Kaliumdicarbonat.

Gährung und Fermententwickelung. Nach Versuchen von A. Béchamp (9) äufsern zwei reine Hefen von gleicher morphologischer Beschaffenheit nicht nothwendig die gleiche Wirkung. Durch Berührung mit der Luft, selbst auf grofser Oberfläche, wird die Menge

(1) Jahresber. f. 1869, 308. — (2) Jahresber. f. 1869, 804. — (3) Jahresber. f. 1870, 906. — (4) Compt. rend. 75, 1830. — (5) Compt. rend. 74, 115, 184. — (6) Jahresber. f. 1864, 578 ff. — (7) Compt. rend. 75, 837. — (8) Vgl. S. 856. — (9) Compt. rend. 75, 1036.

der gebildeten Essigsäure vermindert. Die Menge der gebildeten Essigsäure ist von der Natur und der physiologischen Beschaffenheit der Hefe abhängig, sie ist geringer, wenn die Hefe durch bessere Ernährung sich vervielfältigt, und gröfser, wenn bei blofser Ernährung mit Zucker die Hefe sich erschöpft, kann aber über das Gewicht der Trockensubstanz der Hefe hinausgehen. Dieselbe nimmt mit dem Druck zu. Béchamp erwähnt noch den Einflufs des Zusatzes verschiedener Substanzen auf den Verlauf der Gährung. Gährung und Fermententwickelung.

Ch. Blondeau (1) giebt in einer Abhandlung über Gährung vorwiegend historische und kritische Bemerkungen unter Bezugnahme auf die Discussionen zwischen Liebig (2), Pasteur (3) und Fremy (4).

J. B. Schnetzler (5) zieht aus Gährungsversuchen folgende Schlüsse: 1) Die alkoholische Gährung mit Gasentwickelung wird durch die in der Hefe befindlichen lebenden Zellen von Saccharomyces erzeugt; es giebt Fälle, wo Mucor, Aspergillus und Penicillium dieselbe nicht unter Gasentwickelung erzeugen, wenn sie sich in der nämlichen Flüssigkeit befinden. 2) Die Zellen von Saccharomyces widerstehen nicht anhaltendem Sieden. 3) Schimmel kann eine Aenderung in der chemischen Zusammensetzung einer gährungsfähigen Flüssigkeit ohne Gasentwickelung erzeugen. 4) Dieselbe Menge einer antiseptischen Substanz kann verschiedene Wirkungen in einer gährungsfähigen Flüssigkeit erzeugen, je nachdem die Pilze in der Flüssigkeit sich in Ruhe oder in voller Vegetation befinden. 5) Schimmel verhindert häufig die Entwickelung von Saccharomyces und umgekehrt. 6) Der Frost kann die Klärung und Reifung des Weines beschleunigen. 7) Zerriebene Hefe, wenngleich sie noch

(1) Monit. scientif. [3] **2**, 491 bis 509, 926. — (2) Jahresber. f. 1870, 888. — (3) Jahresber. f. 1871, 829, 830; dieser Bericht S. 857 ff. — (4) Jahresber. f. 1871, 830; dieser Bericht S. 857 ff. — (5) N. Arch. ph. nat. **45**, 121 bis 134.

Gährung und Fermententwickelung.

einige lebende Hefezellen einschliefst, erzeugt nie so rasch die Gährung wie unversehrte Hefe. 8) In nicht gekochtem Himbeersaft entwickeln sich an der Luft die Gährungspilze, Saccharomyces, vor dem Schimmel. In gekochtem Saft findet an der Luft keine Gährung aber Schimmelbildung statt. Nach dem Kochen in einer durch Baumwolle verschlossenen Proberöhre findet weder Gährung noch Schimmelbildung statt.

V. Meunier (1) beschreibt Versuche, wonach entgegen dem Hauptversuch von Pasteur 5 Minuten lang gekochter Urin in verschlossenen Gefäfsen nach 9, nach 12 und nach 13 Tagen in den beiden ersten Fällen zahlreiche Bevölkerung von Thierchen, im letzten reichliche Vegetation zeigte.

C. Sédillot (2) bespricht die Gährungserscheinungen und ihre Beziehungen zur pathologischen Physiologie gelegentlich neuerer Untersuchungen von F. Monoyer über Zymologie.

Donné (3) schliefst aus neueren (4) Versuchen, dafs nach unseren jetzigen Kenntnissen die Wissenschaft eine spontane Zeugung nicht zulassen kann.

Einflufs des Drucks auf die Gährung.

H. T. Brown (5) fand, dafs während der alkoholischen Gährung von Traubensaft oder Malzwürze aufser Kohlensäure, Stickstoff und Wasserstoff, ein Kohlenwasserstoff C_nH_{2n+2} und zuweilen salpetrige Säure entwickelt wird, welch letztere der Reduction von ursprünglich vorhandenen Nitraten entstammt. Unter gewöhnlichem Druck besteht bei weitem die Hauptmenge der entwickelten Gase aus Stickstoff (70 bis 90 Proc.), der sich jedoch nicht entwickelt, wenn die Lösungen keine Albuminate enthalten, selbst wenn Ammoniaksalze in beträchtlicher Menge vorhanden sind. Bei vermindertem Druck (400 bis 450 mm)

(1) Compt. rend. **74**, 882. — (2) Compt. rend. **75**, 980. — (3) Compt. rend. **75**, 521. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1868, 643. — (5) Chem. Soc. J. [2] **10**, 570; im Ausz. Dingl. pol. J. **206**, 246.

überwiegt der Wasserstoff (60 bis 90 Proc.), und zugleich werden verhältnifsmäfsig grofse Mengen von Essigsäure und Aldehyd gebildet, so dafs es beinahe scheint als ob Wasser zerlegt würde.

Alkoholische Gährung des Milchzuckers.

Blondlot (1) scheint es nach angestellten Versuchen, dafs die ganze Milch fähig ist ein besonderes Alkoholferment zu erzeugen, welches für seine Wirksamkeit andere Bedingungen verlangt, als das normale, in der Bierhefe sich darstellende Ferment. Dasselbe verlangt nämlich lebhafte Bewegung, um thätig zu werden, wirkt nur mit Zwischenpausen, beginnt erst mit 20° seine Wirksamkeit, die bei 30 bis 40° ein Maximum erreicht und oberhalb 40° verloren geht.

Sauerteig.

H. Böhnke-Reich (2) hat aus dem Sauerteig von Roggenmehl neben Alkohol ein gelbes *Fermentoleum* von angenehmem ananasartigem Geruche und Essigsäure in dem Destillat mit Wasser dargestellt. Im Destillationsrückstand wurde Fett, etwas Milchsäure und Zucker nachgewiesen.

Einwirkung des Sauerstoffs auf Pflanzenauszüge.

Laborde (3) hat gezeigt, dafs der Sauerstoff für sich nicht verändernd auf vegetabilische Substanzen einwirkt. In einen Glasballon mit zwei gegenüber eingeschmolzenen Platindrähten wurde die Abkochung einer Pflanze gebracht, zum Sieden erhitzt und nach Verdrängung aller Luft eingeschmolzen. Dieselbe blieb unverändert, während die an freier Luft aufbewahrte bald Schimmelbildung zeigte. Darauf wurde ein elektrischer Strom durch die Platindrähte geleitet und einige Cubikcentimeter Sauerstoff entwickelt und diese Operation nach einigen Tagen wiederholt. Es konnte keinerlei Veränderung wahrgenommen werden, auch nach längerer Aufbewahrung. Beim Zutritt der äufseren Luft

(1) Compt. rend. 74, 534. — (2) Arch. Pharm. [3] 1, 234. — (3) Compt. rend. 74, 1201; im Ausz. Chem. Centr. 1872, 666.

zeigten sich aber nach sechs Tagen Pilzbildungen und Gährungserscheinungen.

Gährungswidrige Körper.

Nach A. Petit (1) wird in einer Lösung von 50 g Rohrzucker in 1 l Wasser mit 0·5 g Hefe auf 10 cbcm durch Zusatz von 1 Proc. Borax oder Natriumsilicat die Gährung nicht weiter beeinträchtigt, wenn auch in Folge der alkalischen Beschaffenheit des letzteren die Flüssigkeit sich gelb färbte und die Gährung erst nach 1 Stunde eintrat. 1 Proc. schwefels. Eisenoxydul gab eine langsame aber regelmäfsige Gährung; 1 Proc. Kupfersulfat liefs dieselbe beginnen, aber sie hörte auf; 1 Proc. Phosphor, Terpentinöl, Senfpulver, Weinsäure, Schwefelsäure und Kreosot in kleinen Mengen haben keineswegs die Gährung gehindert; 1 Proc. arseniger Säure verlangsamt die Gährung, die sich jedoch regelmäfsig fortsetzt; $^1/_{300}$ Oxalsäure verlangsamt sehr merklich; $^1/_{300}$ Essigsäure erschien gährungswidriger als die Mineralsäuren. Als die gährungswidrigsten Körper erschienen Quecksilberchlorid und vor allen Quecksilberoxyd; 0·5 Proc. des letzteren reichten aus, um eine in vollem Gang befindliche Gährung sofort zum Stillstand zu bringen. Die schwefligs. Salze hindern die Gährung nicht, sondern werden während derselben in Sulfate verwandelt.

Einwirkung von Kali- und Natronsalzen auf die alkoholische Gährung.

Nach Versuchen von C. Knapp (2) wird die Gährung durch einen geringen Zusatz von Kalisalzen zu einem gährungsfähigen Gemisch von Zucker, Hefe und Wasser beschleunigt, während bei gröfserem Zusatz eine Verzögerung eintritt. Die Natronsalze veranlassen unter gleichen Umständen eine viel geringere Beschleunigung und verzögern dieselbe schon in Mengen, in denen die Kalisalze noch eine Beschleunigung bewirken. Ammoniaksalze be-

(1) Compt. rend. **75**, 881; im Ausz. Bull. soc. chim. [2] **18**, 436. — (2) Ann. Chem. Pharm. **163**, 65; im Ausz. Chem. Centr. 1872, 763.

wirken zwar in geeigneten Mengen eine Beschleunigung, aber im Vergleich mit den Kalisalzen nur unbedeutend. Phosphorsaures Natron $Na_2HPΘ_3$ verhinderte zunächst vollkommen, weil es wie alle alkalisch reagirende Salze die Inversion des Zuckers verhinderte. Bei Anwendung des phosphors. Kali's trat nach einiger Zeit Gährung ein, jedenfalls in Folge der allmäligen Sättigung des Salzes mit Kohlensäure.

Nach A. Rabuteau und F. Papillon (1) wird die Gährung des Traubenmostes vollständig gehemmt durch die Gegenwart von 1 bis 2 Proc. Natriumsilicat. Urin zeigte nach Zusatz von 1 Proc. Natriumsilicat nach mehreren Tagen kaum merkliche, nach Zusatz von 2 Proc. nach 14 Tagen gar keine Gährung. Milch mit $^1/_4$ Vol. einer $^1/_{25}$ Silicatlösung unterliegt keiner Gährung. Auch die Gährung von Amygdalin wird durch Natriumsilicat gehindert. Die Wirkung des Natriumsilicats ist energischer als diejenige des Borax, gemäfs dem von Rabuteau ausgesprochenen Gesetz, wonach die Körper um so wirksamer sind, je höher ihr Atomgewicht ist. Auch die therapeutischen Wirkungen des Natriumsilicats haben Rabuteau und Papillon (2) untersucht. Gährungswidrigkeit des Natriumsilicats.

Picot (3) hat den Einflufs des Natriumsilicats auf die alkoholische Gährung, directe (der Glycose) wie indirecte (des Rohrzuckers) und des Milchzuckers, auf die Milchsäuregährung, auf die ammoniakalische und faulige Gährung des Urins, auf die faulige Gährung des Fleisches und Blutes, sowie auf die Gährungen innerhalb des Organismus untersucht. Das Natriumsilicat bringt in kleinen Mengen die faulige Gährung zum Stillstand, verzögert die anderen Gährungen, zerstört die rothen Blutkügelchen aufserhalb

(1) Compt. rend. **75**, 755; im Ausz. Bull. soc. chim. [2] **18**, 435. — (2) Compt. rend. **75**, 1514. — (3) Compt. rend. **75**, 1124, 1516.

des Organismus und widersetzt sich der Umwandlung des Glycogens der Leber in Glycose.

Carbolsäure gegen Gährung.

Nach P. C. Plugge (1) hat die Carbolsäure auf die Gährung ähnlichen Einfluſs wie auf die Fäulniſs, und kommt der Carbolsäure kein anderes Desinfectionsmittel an Werth gleich.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 823 (Corresp.).



Analytische Chemie.

C. Winkler (1) hat versucht, die volumetrische Gasanalyse, die bisher nur wissenschaftliches Interesse bot, durch Anwendung einfacher Apparate und Methoden für die Praxis verwerthbar zu machen. Er bedient sich zu Seinen Untersuchungen einer im Stativ stehenden zweischenkeligen Röhre, deren einer Schenkel, die Mefsröhre, mit zwei Hähnen versehen und dessen Capacität von einem Hahne bis zum andern genau bestimmt ist. Er ist zur Aufnahme der zu untersuchenden Gase bestimmt und durch ein Kautschukrohr mit dem zweiten Schenkel, der die Absorptionsflüssigkeit enthält, verbunden. Eine doppelte Durchbohrung des unteren Hahnes der Mefsröhre, wodurch beide Schenkel sowohl unter sich als auch jeder einzelne mit der äufseren Luft in Communication gebracht werden können, gestattet das Eindringen der Absorptionsflüssigkeit in die Mefsröhre, sowie das vorherige Austreiben der in dem Schenkel der Absorptionsflüssigkeit eingeschlossenen Luft. Ist nun die Mefsröhre mit dem Gasgemenge gefüllt und die Communication zwischen beiden Schenkeln hergestellt, Allgemeines. Gasanalysen.

(1) J. pr. Chem. [2] 6, 301.

Gasanalysen. so beginnt sofort eine lebhafte Absorption, die dadurch wesentlich noch beschleunigt wird, dafs die Construction des Stativs es erlaubt, der Schenkelröhre eine horizontale Stellung zu geben. Ist die Absorption vollendet, so hat man nur noch die Flüssigkeit in beiden Schenkeln auf das gleiche Niveau zu stellen, wozu ein Abflufshahn dient, der an dem mit der Absorptionsflüssigkeit gefüllten Schenkel angebracht ist. Das in die Mefsröhre getretene Flüssigkeitsvolumen entspricht demjenigen des absorbirten Gases und dieses mit 100 multiplicirt und durch den Gesammtinhalt der Röhre dividirt giebt den Gehalt des Gasgemenges an dem zu ermittelnden Bestandtheil in Volumprocenten. Will man mehrere Bestandtheile eines Gasgemenges zugleich bestimmen, so wendet man eben so viele Apparate an, als man Bestimmungen zu machen hat; man verbindet sie durch Kautschukschläuche mit einander und saugt sie mit dem Gasgemenge voll. Da auf diese Weise die verschiedenen Gasvolumina unter gleichem Druck und Temperatur abgesperrt sind, umgeht man die sonst nothwendigen Correctionen. Die Gase gelangen stets in mit Wasserdampf gesättigtem Zustande zur Absorption, indem man sie vorher feuchte Baumwolle, die zugleich mechanisch beigemengte Unreinigkeiten zurückhält, passiren läfst. Um sich von der Zuverlässigkeit der Methoden zu überzeugen, stellte sich Winkler Gasgemenge von genau bekanntem Gehalte dar und verglich die gefundenen Zahlen mit den theoretisch verlangten. Die Resultate fielen im Allgemeinen sehr befriedigend aus. Die von Ihm in dieser Richtung untersuchten Gase sind hauptsächlich folgende : CO_2, SO_2, Cl, ClH, SH_2 mit Kaliumhydroxyd als Absorptionsmittel, CO (Absorptionsmittel : Kupferchlorür), O (Absorptionsmittel : pyrogalluss. Kali). Hat man ein Gemenge von SO_2 mit CO_2 und will SO_2 bestimmen, so dient dazu eine Auflösung von Jod in Jodkalium; bei einem Gemenge von Cl und CO_2 eine mit ClH versetzte Lösung von Eisenchlorür, d. h. Flüssigkeiten, die CO_2 nicht absorbiren. Um auch ein

mechanisches Gelöstwerden der Kohlensäure zu verhindern, wird durch die Absorptionsflüssigkeit längere Zeit ein Kohlensäurestrom geleitet. Auf ähnliche Weise lassen sich die andern Gase bestimmen, wenn sie mit CO_2 u. s. w. gemengt sind. Gasanalysen.

Die Absorption des *Schwefelwasserstoffs* bei gasometrischen Analysen bewerkstelligt E. Ludwig (1) mit Gypskugeln, denen phosphors. Blei, die der schwefligen Säure mit eben solchen, denen Braunsteinpulver innig beigemengt ist. Kohlenoxyd entfernt Er durch mit Chromsäure getränkte Gypskugeln und absorbirt die erzeugte Kohlensäure nach 12 Stunden mit einer Kalikugel.

Rasche Herstellung von Normallösungen.

M. Lyte (2) wendet ein einfaches Verfahren an, um sich Sodalösungen von bekanntem Gehalte herzustellen. Ein Beispiel möge das dabei befolgte einfache Princip erörtern. Gesetzt man habe zur Sättigung von 100 cbcm einer $^1/_{10}$ Normallösung von Oxalsäure zuerst 88 cbcm einer concentrirten Sodalösung, hierauf nach Zusatz von 500 cbcm Wasser zu letzterer 93 cbcm derselben gebraucht. Die Proportion $5 : 12 = 500 : x$ giebt alsdann $x = 1200$ als die ursprünglich nothwendige und $1200 - 500 = 700$ als die noch vorzunehmende Verdünnung in Kubikcentimetern.

Reactionen für organische Flüssigkeiten.

J. A. Wanklyn (3) fand, daſs durch Behandlung mit Kalihydrat und nachher mit übermangans. Kali verschiedene Flüssigkeiten thierischen Ursprungs von einander unterschieden werden können. Erhitzt man nämlich eine solche Flüssigkeit mit Aetzkali auf 150°, so wird eine bestimmte Menge Ammoniak frei, und eine weitere Menge Ammoniak entwickelt sich, wenn der Rest mit Kaliumpermanganat erhitzt wird. Die relativen Mengen von Ammoniak in beiden Fällen sind bei derselben Flüssigkeit stets dieselben.

(1) Ann. Chem. Pharm. **162**, 58; Zeitschr. anal. Chem. 1872, 200. — (2) Chem. News **26**, 159. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 540 (Corresp.); Zeitschr. anal. Chem. 1872, 332.

Wanklyn hat auf diese Weise die Unterschiede zwischen Milch, Eiweifs, Blut und Gelatin festgestellt.

Nachweis von organischen Materien in der Luft.

A. H. Smee (1) bestimmt Ammoniak und organische Materien der Luft durch die s. g. *kalte Destillation.* Ein gewöhnlicher Trichter, dessen Röhre zu einer Spitze ausgezogen ist, wird mit Eis gefüllt und in ein geeignetes Stativ gestellt. Der an der Aufsenseite reichlich sich sammelnde Thau tröpfelt an der Spitze des Trichters herab in ein untergestelltes kleines Gefäfs. Man mifst die Menge der in einer gegebenen Zeit gesammelten Flüssigkeit und bestimmt das Ammoniak durch das Nefsler'sche Reagens.

Transpiration der Flüssigkeiten.

J. Löwenthal (2) theilt als Nachtrag zu Seiner „Transpiration der Flüssigkeiten" (3) einige Resultate der angestellten Versuche mit.

Löthrohruntersuchungen.

T. Egleston (4) theilt eine in Seinem Laboratorium befolgte Methode zur qualitativen Bestimmung anorganischer Verbindungen durch das Löthrohr mit.

Empfindlichkeit des Lackmuspapiers.

C. Bullock (5) hat Versuche über die Grenze der Empfindlichkeit des blauen und rothen Lackmuspapiers angestellt. Für das blaue bildeten 16 Unzen Wasser mit einem Tropfen einer 30 proc. Essigsäure, für das rothe 1 Gran wasserfreies kohlens. Natron mit 160 Unzen Wasser verdünnt die Grenze der Empfindlichkeit.

Mikroskopische Prüfung der Nahrungsmittel.

A. Vogl (6) schildert in einer Abhandlung über Prüfung der vegetabilischen Nahrungs- und Genufsmittel mit Hülfe des Mikroskops den mikroskopischen Bau der betreffenden Objecte und verbindet damit eine Anleitung zur Erkennung der vorkommenden Verfälschungen.

Aufbewahrung mikroskopischer Präparate.

Nach A. Schultze (7) läfst sich zur Aufbewahrung mikroskopischer Präparate gut eine concentrirte wässerige

(1) Lond. R. Soc. Proc. **20**, 442; Chem. News **26**, 25. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1872, 48. — (3) Jahresber. f. 1871, 870. — (4) Am. Chemist **3**, 383. — (5) Zeitschr. anal. Chem. 1872, 192. — (6) In einem kleinen Werke erschienen bei G. J. Manz, Wien. — (7) Zeitschr. anal. Chem. 1872, 192.

Auflösung von essigs. Kali verwenden, das dieselben Vorzüge wie Glycerin, ohne verschiedene Nachtheile desselben bieten soll.

Boden-analyse.

E. W. Hilgard (1) berichtet ausführlich über die Analyse der Bodenarten.

Quantitative Spectral-analyse.

Ueber K. Vierordt's weitere Beiträge betreffs der Anwendung des Spectralapparates zur quantitativen Bestimmung von Farbstoffen wurde schon S. 146 berichtet.

Erkennung und Bestimmung unorganischer Substanzen. Bestimmung von Ozon.

P. Thenard (2) bedient sich zur quantitativen Bestimmung von Ozon einer titrirten salzsauren Lösung von arseniger Säure im geringen Ueberschufs, wobei letzterer durch Kaliumpermanganat ermittelt wird. Gelegentlich dieser Versuche und der Ermittelung der sie beeinflussenden Nebenreactionen fand Thenard (3), dafs Wasserstoffhyperoxyd eine saure Lösung von arseniger Säure bei Gegenwart von Uebermangansäure nicht oxydirt, sondern letztere unter Entfärbung und Freiwerden der beiderseitigen disponiblen Sauerstoffatome reducirt; wird dieselbe Operation in einer Kältemischung vorgenommen, so tritt zwar auch Entfärbung der Uebermangansäure, aber kein freier Sauerstoff auf.

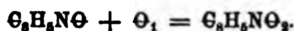
Bedeutung der Ozon-reactionen.

Binz (4) bespricht zwei oft aufgeworfene Fragen, ob das von Schönbein angegebene Reagens auf Ozon — gebläutes Guajakharz — charakteristisch für dasselbe sei, sowie ob im lebenden Organismus Ozon sich finde und nachweisen lasse. Einwürfe ähnlicher Art, wie: Guajakharz werde aufser Ozon von allen möglichen anderen Stoffen gebläut; oder: wie denn in den Organismus das in so hohem

(1) Sill. Am. J. [3] **4**, 484. — (2) Compt. rend. **75**, 174. — (3) Compt. rend. **75**, 177. — (4) N. Rep. Pharm. **21**, 452.

Bedeutung der Ozonreactionen.

Grade elektrische, zerstörend auf alle organischen Materien einwirkende Ozon hineingerathe, scheinen, wie Binz dafür hält, hauptsächlich aus dem Grunde gemacht zu werden, weil man sich noch theilweise im Sinne veralteter Theorieen (wie der elektrochemischen von Schönbein) die Wirkung des Ozons zu erklären versucht. Es kommt aber, hebt Binz mit Recht hervor, wesentlich darauf an, die Frage vom chemischen Standpunkte, mit Rücksicht auf den dabei geleisteten chemischen Effect zu erörtern. Bei der Bildung von Ozon wird ein kleiner Bruchtheil der vorhandenen Θ_2-Moleküle in die Einzelatome gespalten und letztere fügen sich an unversehrte Sauerstoffmoleküle. So entsteht aus dem indifferenten Θ_2 das Ozon (Θ_3), dessen einzig wirksamer Bestandtheil das frisch hinzugekommene, stets schlagfertige, disponible Sauerstoffatom ist. Ozon ist in seiner Wirkung also gleichbedeutend mit Θ_1, gleichbedeutend mit jeder energischen Oxydation, bedingt durch active disponible Sauerstoffatome. Es ist nun klar, daſs die Guajakharzreaction nicht für Ozon allein charakteristisch ist, sondern überhaupt für alle in ihrer Wirkung mit Ozon identischen energischen Oxydationsprocesse. Die blaue Guajakharzreaction ist insofern mangelhaft, als wir das entstehende blaue Product seiner Elementaranalyse nach nicht kennen; es könnte also beispielsweise eben so gut eine Chlor- wie eine Sauerstoffverbindung sein. Wir haben aber eine Reihe mit der blauen Färbung des Harzes parallel gehender, genau als Zuwachs von Θ_1 sich manifestirender Reactionen, die gegen eine Verwechselung dieser Art schützen. Eine solche Reaction ist beispielsweise die bleibende Entfärbung des Indigo, in Folge der Oxydation zu Isatin:



$$\mathrm{C_8H_5N\Theta + \Theta_1 = C_8H_5N\Theta_2}.$$

Wir sind demnach berechtigt, die Guajakharzreaction als die bequemste dennoch anzuwenden. — Daſs es bis jetzt nicht gelungen ist, in den lebenden Geweben Ozon nachzuweisen, hat nach Binz seinen Grund in der gleichzeitigen

Gegenwart von Eiweifs und anderen Stoffen, deren Affinität für das Θ_1 gröfser ist als die des Guajakharzes. Er sucht diefs durch folgenden Versuch zu beweisen. Man bringt in ein Gläschen etwas Hühnereiweifs, in ein zweites Gläschen eine gleiche Quantität Wasser, zu beiden wird nun ozonhaltiges Pflanzenwasser hinzugefügt und es wird alsdann einige Minuten im Wasserbad bei Körperwärme digerirt. Versetzt man hierauf mit Guajaktinctur, so wird der Inhalt des eiweifsfreien Cylinders sofort schön blau, während das andere Präparat höchstens Spuren davon darbietet. Ebenso entfärbt sich das erstere Präparat, wenn es mit Eiweifs geschüttelt wird.

Wasseranalysen in Ostindien.

E. Nicholson (1) macht Bemerkungen über die Eigenthümlichkeiten des Wassers in Ostindien (hinsichtlich Salpetersäuregehaltes u. s. w.), wobei Er zugleich F. N. Macnamara tadelt, der die Ausführung von Wasseranalysen in Ostindien im Auftrage der Regierung leitete. Macnamara (2) erwiedert hierauf.

Bestimmung des freien Sauerstoffs im Wasser.

Zur volumetrischen Bestimmung des im Wasser frei enthaltenen Sauerstoffs haben Schützenberger und Gérardin (3) folgende Eigenschaften des unterschwefligs. Natrons verwerthet. 1) In Gegenwart von freiem Sauerstoff absorbirt es diesen Körper energisch und verwandelt sich in zweifach-schwefligs. Natron. 2) Gewisse Farbstoffe, wie z. B. Coupier's *lösliches Anilinblau,* werden durch unterschwefligs. Natron augenblicklich entfärbt, widerstehen hingegen der Einwirkung des zweifach-schwefligs. Natrons. Lufthaltiges mit löslichem Anilinblau schwach gefärbtes Wasser wird also auf Zusatz einer Lösung von unterschwefligs. Natron erst dann entfärbt, wenn die Menge der zugesetzten Lösung hinreichte, den aufgelösten Sauerstoff im Wasser vollständig zu absorbiren. Das Volum des

(1) Chem. News **25**, 129; **26**, 64, 80, 171, 185, 246. — (2) Chem. News **25**, 278. — (3) Compt. rend. **75**, 879; Dingl. pol. J. **206**, 208.

Bestimmung des freien Sauerstoffs im Wasser.

erforderlichen Reagenses ist der Menge des im Wasser aufgelösten Sauerstoffs proportional. 3) Eine stark ammoniakalische Lösung von schwefels. Kupferoxyd wird durch unterschwefligs. Natron unter Oxydulbildung entfärbt; zweifach-schwefligs. und schwefligs. Natron sind ohne Wirkung darauf. — Eine Normallösung von unterschwefligs. Natron bereitet man sich nun auf folgende Weise: Eine halbe Stunde vor Ausführung der Bestimmung (1) füllt man ein Fläschchen, das eine Zinkspirale enthält, zu drei Vierteln mit Wasser, setzt 10 cbcm einer Lösung von zweifach-schwefligs. Natron hinzu, füllt mit Wasser vollends auf und verschliefst nach mehrmaligem Umschütteln. Man giefst nun in ein mit Fufs versehenes Probegläschen 20 cbcm Kupferlösung (die so viel Kupfer enthält, dafs sie 2 cbcm Sauerstoff entspricht) und bedeckt sie mit einer Oelschicht; in einen Becher bringt man 1 l des zu prüfenden, mit Anilinblau versetzten Wassers. Man läfst nun die in eine Pipette (getheilt in $^1/_{10}$ cbcm) aspirirte Lösung von unterschwefligs. Natron unterhalb der Oelschicht in die Kupferlösung unter gelindem Umrühren bis zur Entfärbung fliefsen; alsdann läfst man aus derselben Pipette das Reagens in das zu prüfende Wasser bis zur Entfärbung laufen. Eine einfache Proportion giebt hieraus die in dem Wasser enthaltene Menge freien Sauerstoffs in Kubikcentimetern.

A. Gérardin (2) fand nach vorbeschriebener Methode zu verschiedenen Zeiten in 1 l Regenwasser 2·6 bis 8 cbcm und in 1 l Wasser der Seine 3·3 bis 6 cbcm molekular gebundenen Sauerstoff.

Bestimmung der gebundenen Kohlensäure im Wasser.

E. Nicholson (3) versuchte, eine salzs. Lösung von phosphors. Kupfer (4) zur volumetrischen Bestimmung der

(1) Wegen der grofsen Veränderlichkeit der Lösung ist man genöthigt, unmittelbar erst vor ihrem Gebrauche dieselbe zu titriren. — (2) Compt. rend. **75**, 1713. — (3) Chem. News **25**, 137. — (4) Erhalten durch Fällen des Dichlorids mit phosphors. Natron, Vertheilen des Niederschlags in Wasser und Lösen in Salzsäure.

im Wasser als Carbonat oder Dicarbonat enthaltenen Kohlensäure zu benutzen. Bringt man gedachte Lösung in eine Flüssigkeit von alkalischer Reaction, so wird das phosphors. Kupfer wieder ausgefällt, bis ein Ueberschufs von Kupferlösung bei schliefslich saurer Reaction der Flüssigkeit es wieder auflöst. Da aber diese als Indicator dienende Erscheinung nur langsam, nach reichlichem Zusatz der sauren Lösung eintritt, ist sie für eine volumetrische Bestimmung der gebundenen Kohlensäure nicht zu gebrauchen.

A. Wagner (1) schliefst sich den ungünstigen Urtheilen (2) über die Anwendung der Seifenlösung zur Härtebestimmung des Wassers an. Wägen der Abdampfungsrückstände gäbe allein zuverlässige Resultate. Härtebestimmung des Wassers.

Auch Gräger (3) verwirft nach mit grofser Sorgfalt angestellten Untersuchungen entschieden die Anwendung der Seifentitrirungsmethode. Aus den guten Resultaten, die Einige mit dieser Methode erhielten, glaubte man — und mit vollem Rechte — dieselbe allgemein für die Härtebestimmung des Wassers anwenden zu können. Es ist aber die Methode mit zahlreichen Fehlerquellen behaftet, die sich häufig genug in ihren entgegengesetzten Wirkungen einander aufheben, so dafs man in einzelnen Fällen sehr gute, in anderen wieder völlig ungenügende Resultate erhält. Gräger bespricht nun eingehend die von Clark zuerst angewandte, von Boudron und Boudet weiter ausgebildete und geradezu zur Bestimmung sämmtlicher im Wasser enthaltenen anorganischen Stoffe benutzte Methode der Seifentitrirung. Man findet nach derselben 1) durch Titriren des Wassers mit der Seifenlösung bis zum bleibenden Schaum die natürlichen Härtegrade (Kalk-, Magnesiasalze und freie Kohlensäure). 2) Durch Titriren des vom

(1) Arch. Pharm. [2] 150, 235; Chem. Centr. 1872, 234; N. Rep. Pharm. 21, 719. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1871, 875. — (3) N. Jahrb. Pharm. 37, 1.

Härtebestimmung des Wassers.

Kalk durch Fällen mit oxals. Ammoniak befreiten Wassers die Magnesia und Kohlensäure. 3) Durch Titriren des ¼ Stunde gekochten, abgekühlten, durch Zusatz von destillirtem Wasser auf das ursprüngliche Volumen gebrachten und filtrirten Wassers die bleibende Härte (hauptsächlich Magnesiasalze). 1—3 giebt die freie Kohlensäure und den kohlens. Kalk. 4) Aus dem gekochten und filtrirten Wasser scheidet man durch oxals. Ammoniak allen Kalk ab und titrirt das Filtrat; man erfährt so die der Magnesia entsprechenden Grade. 2—4 giebt die freie Kohlensäure. 5) Die Schwefelsäure bestimmt man, indem man einen gewissen Theil des gekochten Wassers mit einer abgemessenen Menge einer Lösung von salpeters. Baryt (der gegen die Seifenlösung gestellt ist) versetzt und das Filtrat titrirt. Die so gefundenen Härtegrade, abgezogen von der Summe der dem salpeters. Baryt und der bleibenden Härte des Wassers entsprechenden Härtegrade, giebt die für die Schwefelsäure in Rechnung zu bringenden Grade. Es sei z. B. die bleibende Härte 50°, die des zugesetzten salpeters. Baryts 30°, und man finde die filtrirte Lösung zu 46°, so kommen auf die Schwefelsäure 80 — 46 = 34°. Um diese von Trommsdorff ausführlich beschriebene Methode sowie die gegen dieselbe erhobenen Bedenken zu prüfen stellte Gräger Versuche mit Salzlösungen von bestimmtem Salzgehalte in folgender Richtung an: 1) Ist der Grad der Verdünnung einer Erdsalzlösung von Einfluſs auf den Verbrauch an Seife? — Er fand, daſs die Magnesiasalze in verdünnteren Lösungen einen Mehrverbrauch an Seife erfordern. So verlangten von schwefels. Magnesia:

20 cbcm	der Normallös.	mit 20 cbcm	Wasser	(11·75 × 2)	23°·5 Seifelösung.
10 "	" "	" 30 "	"	(6·8 × 4)	27°·2 "
5 "	" "	" 35 "	"	(3·5 × 8)	28°·0 "
2½ "	" "	" 37½ "	"	(1·8 × 16)	28°·8 "

2) Zersetzen äquivalentgleiche Mengen von Salzen gleiche Mengen der Seifenlösung? Diese Frage wurde durch die Versuche verneint; die Magnesiasalze verlangen erheblich

mehr an Seifelösung, als deren gegen Chlorcalcium gestellten Lösung entspricht. Härtebestimmung des Wassers.

40 cbcm	$CaCl_2$-Lösung	erforderten	22°·0	Seifelösung.
40 „	$CaSO_4$ „	„	22°·0	„
40 „	$MgCl_2$ „	„	25°·2	„
40 „	$MgSO_4$ „	„	25°·2	„

Aus diesen Zahlen ergiebt sich, dafs 3) die verschiedenen Erdsalze mit derselben Base auch dieselbe Menge der Seifenlösung zersetzen. 4) Die mit gemischten Salzlösungen angestellten Versuche ergaben höchst merkwürdige Resultate, indem oft nur halb so viel Seifenlösung zur Schaumbildung verbraucht wurde, als nach der Berechnung nöthig war. Nach 2 bis 12 Stunden verschwand der Schaum und liefs sich nun die Lösung zu Ende titriren. Diese Störungen treten am stärksten auf, wenn von den verschiedenen Salzen gleiche Aequivalente vorhanden sind; dieselben werden auch durch Chlornatrium und Ammoniaksalze hervorgerufen. Aus einer Reihe von Gräger ausgeführter Brunnenwasseranalysen theilen wir die folgenden mit. Es ergiebt sich aus II, dafs die nach der volumetrischen Analyse gefundenen Härtegrade keineswegs immer mit den aus der Gewichtsanalyse berechneten übereinstimmen.

I.

A. *Gewichtsanalyse.*	Gefundene	Berechnete	B. *Titrir-Analyse.*	Berechnete	Gefundene
	Härtegrade			Härtegrade	
Kohlens. Kalk	0·385	37°·38	Kohlens. Kalk	0·387	37°·57
Kalk	0·120	21°·05	Kalk	0·107	18°·43
Bittererde	0·108	25°·71	Bittererde	0·113	26°·90
Schwefelsäure	0·383	—	Schwefelsäure	0·393	—
Chlor	0·199	—	Chlor	0·190	—
Kohlensäure	—	3°·25	Kohlensäure	—	3°·25
	1·195	87°·39		1·190	86°·15

II.

Kohlens. Kalk	0·504	47°·96	Kohlens. Kalk	0·287	27°·85
Kalk	0·427	74°·91	Kalk	0·388	68°·10
Bittererde	0·104	24°·76	Bittererde	0·109	25°·90
Schwefelsäure	0·884	—	Schwefelsäure	0·900	—
Chlor	0·239	—	Chlor	0·239	—
Kohlensäure	—	2°·15	Kohlensäure	—	2°·15
	2·158	149°·78		1·923	124°·00.

Bestimmung stickstoffhaltiger und organischer Substanzen im Wasser.

Die *Chemical News* (1) besprechen die Frankland'sche *Methode der Bestimmung organischer Materien im Wasser* (2), sowie die zahlreichen laut gewordenen Zweifel an der Zuverlässigkeit der Methode. Sie besteht darin, daſs die organische Materie verbrannt und der resultirende Stickstoff und Kohlensäure gemessen wird, was durch ein und dieselbe Operation geschieht. Die Chemical News geben schlieſslich dem Wunsche Ausdruck, es möchten nur zuverlässige Methoden für die vom Staate angeordneten Wasseranalysen adoptirt werden und fordern die Fachgenossen auf, in dieser Richtung einmüthig vorzugehen.

E. Monier (3) fand, daſs 1 l des auf 90° erhitzten Wassers der Seine von verschiedenen Stellen beim Titriren mit Kaliumpermanganat 0·5 bis 18 mg des letzteren zersetzte.

J. A. Wanklyn (4) zeigt die vielseitige Verwendbarkeit des von Ihm, Chapman und Smith (5) eingeführten *„Ammoniakprocesses"*, der sich bekanntlich auf die Ueberführung des Stickstoffs in Ammoniak durch Behandeln mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung gründet. Wanklyn hat nach dieser Methode die stickstoffhaltigen organischen Materien im Wasser bestimmt. Unter obige Bedingungen versetzt entwickeln nach Wanklyn fast alle stickstoffhaltigen organischen Substanzen Ammoniak; davon ausgenommen sind hauptsächlich die Nitroverbindungen, Harnstoff und Ferrocyanide, die gar kein Ammoniak, sowie die Alkaloïde, die in der Regel nur einen Bruchtheil ihres Stickstoffs in der Form von Ammoniak entwickeln.

Nachweis und Bestimmung der Salpetersäure im Wasser.

P. Blunt (6) benutzt zum Nachweis von Salpetersäure im Trinkwasser den beim „Ammoniakproceſs" von Wanklyn und Chapman (7) bleibenden Destillationsrückstand. Der-

(1) Chem. News **35**, 157. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1870, 1378. — (3) Compt. rend. **75**, 839. — (4) Am. Chemist **8**, 83; Phil. Mag. [4] **48**, 525. — (5) Jahresber. f. 1867, 827; f. 1871, 877. — (6) Chem. News **35**, 205. — (7) Vgl. Jahresber. f. 1867, 827.

selbe wird mit ammoniakfreiem schwefligs. Natron (bis zur völligen Reduction des Kaliumpermanganats) und Aluminiumfolie versetzt; nach beinahe beendigter Entwickelung von Wasserstoff wird die Flüssigkeit zu zwei Drittheilen destillirt, welche dann sämmtliche Salpetersäure in der Form von Ammoniak enthalten, das mit dem Nefsler'schen Reagens colorimetrisch-quantitativ (1) bestimmt wird. Nachweis und Bestimmung der Salpetersäure im Wasser.

Blunt (2) erklärt in einer späteren Zuschrift, bei der Veröffentlichung Seiner Methode von Chapman's und Wanklyn's *„Wateranalysis“* keine Kenntnifs gehabt zu haben.

E. Nicholson (3) bedient sich einer wässerigen Brucinlösung, um einen Minimalgehalt des Wassers an Salpetersäure nachzuweisen. 1 cbcm des Wassers wird in einem Porcellanschälchen zur Trockne verdampft, der Rückstand mit zwei Tropfen reiner concentrirter Schwefelsäure und äufserst wenig Brucinlösung versetzt, worauf die Gegenwart von Salpetersäure sich durch eine rosarothe Färbung zu erkennen giebt. Wasser, das 0·0001 g Salpetersäure im Liter enthält, zeigt die Reaction noch deutlich.

F. Schulze (4) erfährt die im Brunnenwasser vorhandene Salpetersäure durch Kochen des stark eingedampften Wassers mit Salzsäure und Eisenchlorürlösung und Messen des entwickelten Stickoxyds über Quecksilber. A. Wagner (5), der früher (6) die trockene salpetersäurehaltige Substanz mit kohlens. Natron und Chromoxyd erhitzte und aus der gebildeten Chromsäure (durch Ueberführen in Quecksilberoxydulchromat und Glühen) die Salpetersäure berechnete, benutzt nun das gleichzeitig entwickelte Stickoxyd, das zu Salpetersäure oxydirt wird. Letztere wird von Natronlauge

(1) Vgl. Jahresber. f. 1867, 841. — (2) Chem. News **26**, 105. — (3) Chem. News **25**, 89. — (4) Zeitsch. anal. Chem. 1872, 313 aus N. Rep. Pharm. **20**, 700. — (5) Zeitschr. anal. Chem. 1872, 313; Dingl. pol. J. **201**, 420. — (6) Jahresber. f. 1871, 894.

Nachweis und Bestimmung der Salpetersäure im Wasser.

absorbirt und die überschüssige Lauge mit Normalschwefelsäure bestimmt.

J. M. Bemmelen (1) prüfte die verbesserte Marx-Goppelsröder'sche *Methode* (2) *zur Bestimmung der Nitrate im Brunnenwasser,* die darin besteht, dafs man das mit dem doppelten Volum concentrirter Schwefelsäure versetzte Wasser mit Indigolösung (die durch $^1/_{100}$ KNO_3 gestellt wurde) rasch unter stetem Schütteln bis zur grünlichen Färbung versetzt, alsdann die so gefundenen Kubikcentimeter Indigo zu einer neuen gleichen Portion Wassers auf einmal bringt und nachher erst die Schwefelsäure; es erfolgt nun Entfärbung und man mufs noch einige Tropfen Indigo bis zur Endreaction zusetzen. — Bemmelen fand, dafs bei zunehmender Menge der Salpetersäure die Methode unvollkommener wird, sowie dafs das Volum der zuzusetzenden Schwefelsäure gröfser sein mufs, als das Volum der salpetersäurehaltigen Flüssigkeit und des Indigo's zusammengenommen.

Gelöste Gase im Meerwasser.

Carpenter (3) veröffentlicht kurz das Resultat Seiner Untersuchungen über die im Meerwasser absorbirten Gase, sowie über die das gegenseitige Mengenverhältnifs derselben bedingenden Einflüsse (geographische Breite u. s. w.).

Bestimmung des Schwefel's in Kiesen.

B. Yardley (4) findet die Angabe, dafs man bei der Oxydation der Schwefelkiese in hoher Temperatur durch Salpetersäure einen Verlust an Schwefel erhalte, für nicht richtig, empfiehlt aber gleichwohl, die Oxydation bei der Temperatur von 100° (im Wasserbade) vorzunehmen, wo die Zersetzung des Erzes rasch vor sich geht.

Bestimmung des Schwefels im Eisen.

T. Morrell (5) leitet zur Bestimmung des Schwefels im Eisen und Stahl den durch eine Säure entwickelten Schwefelwasserstoff in eine ammoniakalische Lösung von

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1872, 136. — (2) Jahresber. f. 1868, 845; f. 1870, 1383. — (3) Chem. News **26**, 88. — (4) Chem. News **25**, 257. — (5) Am. Chemist **2**, 180.

Cadmiumoxyd. Der bei 212° getrocknete Niederschlag wird direct gewogen.

Sulfidreactionen auf trockenem Wege.

J. Landauer (1) theilt ein Verfahren mit, die Schwefelwasserstoffreactionen der Metalle auf trockenem Wege zu erhalten. Er erhitzt zu diesem Zwecke die zu untersuchende gepulverte Substanz mit von seinem Krystallwasser befreiten unterschwefligs. Natron im Probirröhrchen. Mit dem Schwefelwasserstoffgeruch, der die Zersetzung des unterschwefligs. Natrons anzeigt, treten die charakteristischen Sulfidreactionen ein, die sich auf folgender Tabelle nebst dem zugehörigen Verhalten der Metalle zu Borax verzeichnet finden.

		Verhalten zu Borax auf Platindraht (in der kalten Perle)	
Metalloxyde :	Verhalten zu $Na_2S_2O_3$:	im Oxydationsfeuer :	im Reductionsfeuer :
Antimonoxyd	roth	farblos	grau bis farblos
Arsenige Säure	gelb	—	—
Bleioxyd	schwarz	farblos	grau bis farblos
Chromoxyd	grün	gelblich-grün	smaragdgrün
Eisenoxyd	schwarz	gelb	bouteillengrün
Goldoxyd	schwarz	Wird ohne sich aufzulösen reducirt	Wird ohne sich aufzulösen reducirt
Kadmiumoxyd	gelb	farblos	grau bis farblos
Kobaltoxydul	schwarz	blau	blau
Kupferoxydul	schwarz	blau	braunroth (trübe)
Manganoxyd	hellgrün (Mn_2OS)	violett	farblos
Molybdänsäure	braun	farblos	braun
Nickeloxydul	schwarz	rothbraun	grau bis farblos
Platinoxyd	schwarz	Wird ohne sich aufzulösen reducirt	Wird ohne sich aufzulösen reducirt
Quecksilberoxyd	schwarz	—	—
Silberoxyd	schwarz	farblos	grau bis farblos
Uranoxyd	schwarz	gelb	bouteillengrün
Wismuthoxyd	schwarz	farblos	grau bis farblos
Zinkoxyd	weiſs	farblos	grau bis farblos
Zinnoxyd	braun	farblos	farblos.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 406; Zeitschr. anal. Chem. 1872, 427.

Maſsanalytische Bestimmung der Schwefelsäure.

E. Fleischer (1) hat die Wildenstein'sche Schwefelsäurebestimmungsmethode, die bisher nur für die Salze der Alkalien ausführbar war, einer ausgedehnten Anwendung fähig gemacht. Es wurde von Ihm dabei hauptsächlich der Umstand verwerthet, daſs der chromsaure Baryt in ammoniakalischer Lösung auch bei Gegenwart von Ammon- oder Metallsalzen völlig unlöslich ist, während andererseits die meisten übrigen Basen darin löslich sind. Die Bestimmung der Schwefelsäure in ihren Verbindungen mit Alkalien bei Abwesenheit aller übrigen Basen sowie der durch Chlorbaryum aus alkalischer Lösung fällbaren Säuren geschieht in der Weise, daſs man die etwas angesäuerte, mit Aetzammon übersättigte Flüssigkeit mit Chlorbaryumlösung im Ueberschuſs versetzt und das überschüssige Chlorbaryum mit Kaliumdichromatlösung bis zur eintretenden gelben Färbung der Flüssigkeit titrirt. Da man fast nie sicher ist, ein absolut kohlensäurefreies Ammon zu besitzen, versetzt man die Lösung vor Zusatz des Chlorbaryums mit einigen Tropfen Chlorcalcium oder essigs. Kalks, um so die Bildung von kohlens. Baryt, der sich nur schwierig oder gar nicht mit dem zuletzt auftretenden geringen Chromatüberschuſs umsetzt, und demzufolge zu hohe Resultate zu vermeiden. Die Probelösungen des Kaliumdichromats sowie des Chlorbaryums sind $^1/_8$ Normal, so daſs 1 cbcm Chlorbaryumlösung 10 mg $SΘ_3$ entspricht. — Um Bittersalz, Zink- und Cadmiumvitriol auf ihren Schwefelsäuregehalt zu prüfen, macht man sie durch Salmiakzusatz in Ammon löslich und verfährt im Uebrigen, da ihre farblose Lösung unwirksam gegen Kaliumdichromat ist, ganz wie bei den Alkalisulfaten. Die schwefels. Salze von NiΘ, GoΘ, CuΘ können zwar auch, wie bekannt, durch Salmiakzusatz in ammoniakalische Lösung gebracht werden, jedoch macht

(1) J. pr. Chem. [2] **5**, 312; im Ausz. Zeitschr. anal. Chem. 1872, 309.

die Färbung dieser Lösungen es unmöglich, die Endreaction (Gelbfärbung der Flüssigkeit) zu beobachten. Fleischer hat nun für solche Fälle als Indicator die Bildung des gelbrothen Niederschlags von Chlorbleichromat benutzt, der entsteht, wenn eine mit Salmiak und überschüssigem Ammon versetzte Kaliumdichromatlösung mit Bleiessig oder Bleizucker versetzt wird. Die Analyse wird dann in der Weise ausgeführt, dafs man die genannten Sulfate in mit Salzsäure angesäuertem Wasser löst, etwas Salmiak und Chlorcalcium hinzufügt und die mit Ammon übersättigte Flüssigkeit zum Sieden erhitzt, hierauf mit Chlorbaryum im Ueberschufs die Schwefelsäure ausfällt und nun so lange Chromatlösung zutitrirt, bis ein Tropfen der Flüssigkeit mit einer ammoniakalischen Bleilösung auf einer Porcellanplatte zusammengebracht die charakteristische gelbrothe Färbung giebt. Die Herstellung einer ammoniakalischen Bleilösung hat seine Schwierigkeiten, indem die meisten löslichen Bleisalze durch Ammon gefällt werden; Bleizucker und Bleiessig lassen sich jedoch ohne Fällung in ammoniakalische Lösung überführen. Man bereitet sich dieselbe, indem man im Reagensglase $^1/_5$ kohlensäurefreies Aetzammon mit $^4/_5$ Bleiessiglösung versetzt; allerdings ist eine so erhaltene Lösung kaum eine halbe Stunde haltbar, was jedoch für die Ausführung einer Analyse mehr wie hinreichend ist. Soll eine Schwefelsäurebestimmung bei Gegenwart der Sesquioxyde gemacht werden, so fällt man dieselben durch Zusatz von essigs. Natron in der Siedhitze aus; sind Phosphor- oder Arsensäuren zugleich zugegen, so fallen diese mit den Sesquioxyden nieder; fehlt es an letzteren, so setzt man etwas Eisenchlorid hinzu. Eisenoxydul- oder Manganoxydulsalze fällt man, indem man etwas unterchlorigs. Natron hinzufügt. So gelingt es in den meisten Fällen, die Wildenstein'sche Methode der Schwefelsäurebestimmung mit Erfolg anzuwenden; die Anwesenheit von Weinsäure, Traubensäure oder Citronensäure macht insofern jedoch eine maafsanalytische Bestimmung

Maafsanalytische Bestimmung der Schwefelsäure.

der Schwefelsäure unmöglich, als chroms. Baryt in den Alkalisalzen jener Säuren löslich ist und es bis jetzt kein Mittel giebt, jene Säuren vollständig zu fällen.

Pyroschwefelsäure.

E. Drechsel (1) giebt vorläufig einige Reactionen der Pyroschwefelsäure resp. ihres Kaliumsalzes.

Neue Reaction der tellurigen Säure.

Nach F. Stolba (2) wird beim Erhitzen einer Lösung von telluriger Säure in überschüssiger Kali- oder Natronlauge mit Traubenzucker das Tellur metallisch abgeschieden. Selenige Säure zeigte dieses Verhalten nicht.

Chlorkalkprüfung.

S. Cabot (3) empfiehlt zur Bestimmung des Chlors im Chlorkalk (sowie überhaupt oxydirender Substanzen) eine Normallösung von schwefels. Eisenoxydul; das gebildete Oxyd wird vor dem jeweiligen Gebrauche durch Eintauchen eines an einem kupfernen Drahte befestigten Zinkstabes reducirt.

F. Crace-Calvert (4) hat die Zusammensetzung des Chlorkalks folgendermafsen bestimmt. In die vom unlöslichen Rückstand abfiltrirte wässerige Lösung wurde Kohlensäure geleitet, der Kalk des Hypochlorits hierdurch gefällt; hierauf die Flüssigkeit zur Zersetzung des theilweise gebildeten doppelt-kohlens. Kalks längere Zeit gekocht und der Kalk in der Form des schwefels. Salzes bestimmt. Im Filtrat wurde Chlorcalcium direct oder als Chlorsilber bestimmt. Crace-Calvert fand in den verschiedensten ihm zur Verfügung stehenden Arten von Bleichkalk die Menge des Hypochlorits zum Calciumchlorid nahezu im Verhältnifs von 1 : 2.

G. E. Davis (5) hat an dem Penot'schen Verfahren der Chlorkalkbestimmung verschiedene Abänderungen getroffen; *als Lösungsmittel der arsenigen Säure* wendet Er *Glycerin* an.

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1872, 312; vgl. Jahresber. f. 1871, 217. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1872, 437. — (3) Chem. News **26**, 46. — (4) Compt. rend. **74**, 1411; Dingl. pol. J. **204**, 489. — (5) Chem. News **26**, 25; Dingl. pol. J. **205**, 353.

Chlorkalkprüfung.

E. Biltz (1) hat die bei der Anwendung des Eisendoppelsalzes in der Chlorimetrie sich ergebenden Fehlerquellen sorgfältig untersucht. Er kommt dabei zu nachstehenden Schlufsfolgerungen : Es findet ein doppelter Verlust an Chlor statt a) durch die Wirkung des Chlors auf das gebundene Ammoniak des Doppelsalzes unter Bildung von Chlorwasserstoff und gasförmigem Stickstoff (resp. Bildung von Chlorwasserstoff und Chlorstickstoff?) (2); b) durch das Entstehen von unterchloriger Säure. Das Auftreten derselben durch Einwirkung von Chlor auf gebundenes Ammoniak ist um so merkwürdiger, als durch den Oxydationsprocefs mittelst Chlor die Flüssigkeit sofort sauer wird, unterchlorige Säure neben Chlorwasserstoff aber bekanntlich nicht bestehen kann. Biltz erklärt sich das Vorhandensein der unterchlorigen Säure durch das Bestreben des neutralen Eisenoxydsalzes, Säure zu binden, in Folge dessen eine gewisse Menge Ammoniak disponibel werde. Er denkt sich die Einwirkung des Chlors auf dieses Ammoniak analog der der Halogene auf kalte verdünnte Lösungen von Alkalien. Was nun die Vermeidung dieser beiden Fehlerquellen, Bildung von unterchloriger Säure und freiem Stickstoff betrifft, so kann nur die erstere verhütet werden, und zwar am besten durch Ansäuern der Probeflüssigkeit oder auch durch Erhitzen derselben vor dem Zusatz des Chamäleons. Biltz theilt die Resultate einer auf verschiedene Arten ausgeführten Chlorkalkbestimmung mit, die einen Mafsstab für die Zuverlässigkeit der einzelnen Methoden geben. Es ergab :

(1) Arch. Pharm. [2] 149, 97; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. 21, 12 u. 382; Zeitschr. anal. Chem. 1872, 103; siehe auch Jahresber. f. 1871, 886. — (2) Duflos warnt vor der Anwendung des Doppelsalzes bei der Chlorkalkprüfung wegen der möglichen Bildung des explosiven Chlorstickstoffs.

Chlorkalkprüfung.

1) die Methode von Penot (arsenige Säure)	32·19 Proc.
2) die Methode von Schwarz (Jodkalium)	32·71 „
3) Eisenvitriol in saurer Flüssigkeit	32·20 „
4) Eisendoppelsalz in saurer Flüssigkeit	26·81 „

Hieraus folgt wohl zur Genüge die völlige Unbrauchbarkeit des Doppelsalzes zur Chlorimetrie (wozu es die preufsische Pharmacopöe vorschreibt). Als Ersatz dafür liefse sich das Jodkalium vorschlagen; doch ist es für Chlorkalkbestimmungen nicht wohl anzuwenden, da es in Folge der Wirkung der im Chlorkalk meist enthaltenen Chlorsäure den Chlorgehalt etwas zu hoch angiebt. Biltz empfiehlt deshalb, zum altbewährten Eisenvitriol zurückzugreifen. — Nach Graeger (1) liefse sich mit Vortheil das schwefelsaure Eisenoxydulnatron an Stelle des Ammoniakdoppelsalzes in der Chlorimetrie u. s. w. anwenden. Das Salz wird erhalten, indem man zu ein Aeq. in Wasser gelöstem schwefels. Eïsenoxydul genau ein Aeq. reines schwefels. Natron hinzusetzt und das Ganze bis zur erfolgten Auflösung erwärmt. Bei dem Kochen der concentrirten Lösung erhält man das Salz abgeschieden. Dasselbe ist nicht im Geringsten hygroskopisch und läfst sich bei 100° ohne jegliche Zersetzung oder Oxydation trocknen. Dieselben empfehlenswerthen Eigenschaften zeigt das schwefelsaure Eisenoxydulzinkoxyd, das man erhält, wenn man äquivalente Mengen völlig reinen Eisen- und Zinkvitriols in möglichst wenig heifsem Wasser löst, wo sich alsdann durch Umrühren der Flüssigkeit bis zum Erkalten das Salz als ein bläulich-grünes Pulver absetzt.

Darstellung reiner Salzsäure.

Hager (2) hat das Verfahren von A. Bettendorff (3) zur Darstellung reiner Salzsäure mittelst Zinnchlorürs geprüft und spricht sich gegen die Methode aus. Die Abscheidung durch Arsen ist zwar eine vollständige, aber zu-

(1) N. Jahrb. Pharm. **37**, 129. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1872, 306. — (3) Jahresber. f. 1869, 869.

Darstellung reiner Salzsäure.

gleich enthält die Säure dann leicht mit überdestillirendes Zinnchlorid. Hager empfiehlt, in die auf 1,13 spec. Gew. verdünnte Säure (nach Entfernung der schwefligen Säure durch gepulverten Braunstein) breite blanke Kupferstreifen zu stellen und im Sandbade zu digeriren. In zwei Tagen hat sich alles Arsen auf das Kupfer niedergeschlagen. Die Säure wird alsdann unter Zusatz einiger Kupferschnitzel destillirt. H. Diez (1) weist dem gegenüber auf die Vorzüge der alten Methode hin (Behandeln der verdünnten Säure mit Schwefelwasserstoff). E. Zettnow (2) endlich empfiehlt, im Gegensatze zu Hager, das Bettendorff'sche Verfahren.

Prüfung der Salzsäure auf Arsen.

Nach J. B. Oster (3) prüft man Salzsäure auf Arsen, indem man geglättetes echtes Stanniol in Streifchen hinzugiebt, alsdann etwas kocht und abkühlt. Jede Spur Arsen färbt die Flüssigkeit und das Stanniol.

Nachweis der Halogene.

F. Beilstein (4) weist Chlor, Brom und Jod durch Bildung ihrer grün resp. blau gefärbten, dem Oxydul entsprechenden Kupferverbindungen nach, indem Er die zu prüfende Probe mit Kupferoxyd am Platindraht im unteren Reductionsraume der (mäfsig geöffneten) Flamme des Bunsen'schen Brenners erhitzt.

Erkennung und Bestimmung des Jods.

Nach E. Sonstadt (5) verwandelt überschüssiges Kaliumpermanganat Kaliumjodid vollständig in Jodat, sofern nur hinreichend freies Alkali oder kohlens. Alkali zugegen ist, um ein Freiwerden von Jod zu verhindern. Aus der so erhaltenen Lösung wird das Jodat, nach Zusatz eines Sulfats, mit Chlorbaryum gefällt und der gebildete Niederschlag mit überschüssiger Kaliumsulfatlösung erhitzt. Das resultirende Kaliumjodat wird eingedampft und durch

(1) N. Jahrb. Pharm. **37**, 203; citirt Zeitschr. anal. Chem. 1872, 307. — (2) Pogg. Ann. **146**, 318; Zeitschr. anal. Chem. 1872, 432. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1872, 463 aus Pharm. Centralb. **13**, 233. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 620. — (5) Am. Chemist **3**, 219; Chem. News **26**, 173.

Erkennung und Bestimmung des Jods.

Glühen volumetrisch zu bestimmendes Jodkalium erhalten. Der Zusatz eines Sulfats beim Fällen mit Chlorbaryum erfolgt nach Sonstadt wegen des mächtigen Flächenzuges des niederfallenden feinvertheilten Baryumsulfats.

Um Jod und Chlor von einander zu trennen, benutzt H. Hübner (1) die fast völlige Unlöslichkeit des Thalliumjodürs in kaltem Wasser und Salpeterlösung. Man bindet zunächst die Chloride an Alkalimetall und versetzt die neutrale verdünnte kalte Lösung mit neutralem salpetersaurem Thalliumoxydul ($N\Theta_3Tl$) unter tropfenweisem Zusatz aus einer Bürette, bis eben ein (durch mäfsige Verdünnung mit Wasser beseitigter) vorübergehend auftretender weifser Niederschlag von Chlorthallium sich bildet. Das gelbe Jodthallium wird nach 12stündigem Stehen abfiltrirt, ausgewaschen und bei 100° getrocknet.

Tessier (2) gebraucht das Eisenchlorid, um Jod in zugleich tanninhaltigen Flüssigkeiten nachzuweisen. Setzt man einer solchen Lösung bei etwa 40° einige Tropfen einer neutralen Eisenchloridlösung zu, so wird das Jod sofort frei und kann erkannt werden, wenn man einen inwendig mit Stärkekleister bestrichenen kleinen Glastrichter verkehrt über das Gefäfs stellt.

Prüfung des käuflichen Jods.

G. Tissandier (3) theilt eine Methode der Analyse des käuflichen Jods mit; dieselbe umfafst die Operationen des Wägens des Jods und seiner Bestimmung als Jodsilber, sowie die Ermittelung der fixen Bestandtheile und der Feuchtigkeit.

Jod und Brom in Phosphoriten.

Fr. Kuhlmann (4) spricht über das Vorkommen und den Nachweis von Jod (und Brom) in den Phosphoriten gewisser Gegenden Frankreichs.

Nachweis und Bestimmung der salpetrigen Säure in der Schwefelsäure.

E. Kopp (5) empfiehlt das Diphenylamin (in reiner Schwefelsäure gelöst) als empfindliches Reagens zur Er-

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1872, 397. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1872, 318. — (3) Monit. scientif. [3] 2, 89; vgl. Zeitschr. anal. Chem. 1872, 339. — (4) Compt. rend. 75, 1678. — (5) Deutsch. ch.

kennung eines Gehaltes der käuflichen Schwefelsäure an salpetriger oder Salpetersäure, sowie zur colorimetrisch quantitativen Bestimmung der salpetrigen Säure. Zu letzterem Zwecke bedient sich Kopp einer Schwefelsäure von bekanntem Gehalte an salpetriger Säure und versetzt je 1 cbcm dieser und der zu untersuchenden Lösung mit einem Ueberschuſs von Diphenylamin (1); man fügt nun zu der einen oder andern blauen Lösung so lange reine Schwefelsäure, bis die Farbenintensität beider dieselbe ist. — E. Davis (2) befolgt zur Ermittelung des Gehalts der Schwefelsäure an $N_2\Theta_3$ folgende Methoden: In eine Flasche von $1^1/_2$ l Capacität bringt man 1 l Wasser und 10 cbcm einer Normallösung von unterchlorigs. Kalk (0·7 g Chlor enthaltend) und fügt nun die Schwefelsäure unter beständigem Umschütteln hinzu, bis der Chlorgeruch fast verschwunden ist; alsdann setzt man die Schwefelsäure vorsichtig tropfenweise hinzu, bis eine concentrirte wässerige Auflösung von schwefels. Indigo ohne Entfärbung sich mit der Flüssigkeit mischen läſst; die verbrauchten Volumina Schwefelsäure in 100 getheilt geben die Procente salpetriger Säure. Um einen Gehalt an salpetriger Säure mittelst Kaliumpermanganat zu messen, wägt Davis 1·9 g der unreinen Schwefelsäure ab, fügt 700 cbcm Wasser hinzu und setzt zu der auf 70 bis 80° C. erhitzten Flüssigkeit Chamäleonlösung bis zur blaſsrothen Färbung. Das Komma um eine Stelle nach links gerückt giebt aus den verbrauchten Kubikcentimetern Kaliumpermanganat direct den Procentgehat an salpetriger Säure dem Gewichte nach. Davis wendet auch letztere Methode in dem Sinne an, daſs Er in 100 cbcm Chamäleonlösung, die mit 400 cbcm Wasser verdünnt und auf 90° erhitzt wurde, mit der Schwe-

Nachweis und Bestimmung der salpetrigen Säure in der Schwefelsäure.

Ges. Ber. 1872, 284 (Corresp.); Zeitschr. anal. Chem. 1872, 461; Dingl. pol. J. 204, 338. — (1) 0·1 g Diphenylamin im Liter reiner Schwefelsäure. — (2) Chem. News 25, 25 u. 123.

felsäure titrirt, bis ein Tropfen die rosenrothe Färbung der Lösung nimmt.

Salpetersäure, salpetrige Säure und Wasserstoffhyperoxyd gegen Indigolösung.

H. Struve (1) zieht aus angestellten Untersuchungen den Schlufs, dafs salpetrige Säure bei Gegenwart von Schwefelsäure einer Indigolösung gegenüber durchaus nicht indifferent ist. In Gemischen von salpeters. und salpetrigs. Salzen oder diesen und Wasserstoffhyperoxyd kommen beide Verbindungen zur völligen Hervorbringung ihres Einzeleffectes. Es beziehen sich daher die quantitativen Bestimmungen der Salpetersäure in atmosphärischen Niederschlägen nicht allein auf die Salpetersäure, sondern auch auf die salpetrige Säure (und in seltenen Fällen auf das Wasserstoffhyperoxyd ?).

Bestimmung der Salpetersäure.

Mohr (2) macht auf eine Fehlerquelle der Hager'schen Methode der Salpetersäurebestimmung (3) (durch Glühen der salpeters. Salze mit reiner Oxalsäure und Titration mit Salzsäure) aufmerksam. Es werden nämlich vorhandene Chlormetalle dabei gleichfalls zersetzt; 1 g reines Chlornatrium wurde mit Oxalsäure im Platintiegel erhitzt, es entwich Salzsäure unter Bildung von kohlens. Natron, das 9,9 cbcm Normalsalzsäure erforderte; es wurden also 9·9 . 0·05846 = 0·578 g Kochsalz zersetzt.

Bestimmung des Stickstoffs in salpeters. Salzen.

J. Ruffle (4) glaubt durch einige Modificationen des üblichen Verfahrens zur Stickstoffbestimmung eine Methode gefunden zu haben, die es bei weiterer Vervollkommnung ermöglicht, den Stickstoffgehalt salpeters. Salze mit genügender Schärfe zu bestimmen. — Mit Bezug hierauf wünscht R. J. Atcherley (5) eine nähere Auseinandersetzung dieses modificirten Verfahrens, die Er in Ruffle's Bericht vollständig vermisse. — B. J. Grosjean (6) betont im Gegensatze zu Ruffle, dafs die theilweise Ueberführung des Stickstoffs salpeters. Salze in Ammoniak eine

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1872, 25. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1872, 167. — (3) Jahresber. f. 1870, 958. — (4) Chem. News 25, 189. — (5) Chem. News 25, 200. — (6) Chem. News 25, 205.

schon bekannte Thatsache sei; Er selbst habe durch Erhitzen von Salpeter mit Natronkalk, Eisenfeilspähnen und Zucker über 53 Proc. des Stickstoffs in der Form von Ammoniak erhalten, und Er glaube, dafs durch Erhitzen des salpeters. Salzes mit Natronkalk im Wasserstoffstrom vielleicht sämmtlicher Stickstoff in Ammoniak übergeführt werden könne.

Nachweis und Bestimmung des Ammoniaks.

E. V. Gardner (1) erwähnt einige bei dem Gebrauche des Nefsler'schen Reagenses zu beobachtende Cautelen. — H. Fleck (2) ist es gelungen, das Nefsler'sche *Reagens* zu einer quantitativen Bestimmung des Ammoniaks in den Brunnen- und Flufswassern anzuwenden. Der durch Zusatz der alkalischen Quecksilberjodidlösung zu der ammoniakhaltigen Flüssigkeit entstehende Niederschlag von der constanten Zusammensetzung $NHg_2J + 2 H_2\Theta$ löst sich mit Leichtigkeit in einer Auflösung von unterschwefligs. Natron. In dieser Lösung wird die dem Ammoniak äquivalente Menge Quecksilber (400 Quecksilber = 17 NH_3) durch titrirte Schwefelleberlösung ermittelt. Bekanntlich erfolgt der durch das Nefsler'sche Reagens bewirkte Niederschlag nur langsam unter vorhergehender Färbung der Flüssigkeit und ist dieser Umstand von Chapman (3) benutzt worden zu einer quantitativ-colorimetrischen Bestimmung des Ammoniaks, die sich indessen bei harten Wassern als unbrauchbar erwies in Folge der alsdann schneller vollzogenen Bildung des Niederschlags (4). Fleck hat diese Wirkung der alkalischen Erden verwerthet, indem Er der ammoniakhaltigen Flüssigkeit etwa 1 cbcm Bittersalzlösung hinzusetzt.

Entfernen der Ammoniaksalze bei Mineralanalysen.

L. Smith (5) zersetzt die bei der Analyse natürlicher Silicate u. s. w. so lästigen Ammoniaksalze durch Zusatz reiner Salpetersäure (auf 1 g vermuthetes Ammoniaksalz

(1) Chem. News **25**, 93. — (2) J. pr. Chem. [2] **5**, 263. — (3) Jahresber. f. 1867, 841. — (4) Jahresber. f. 1867, 842. — (5) Am. Chemist **2**, 201.

3 g Salpetersäure). Die Lösung bringt man in eine Porcellanschale, auf die zweckmäſsig ein reiner Trichter gesetzt ist und verdampft im Wasserbade zur Trockne. Die Zersetzung beginnt schon bei 60°. Gegen das Ende der Operation kann die Temperatur bis zu 250° gesteigert werden.

		behandelt mit Salpetersäure			Ammoniaksalz
5 g	Ammoniaksalz	5 cbcm	lieſsen	unzersetzt	3·19 g
5 g	„	7 „	„	„	2·61 g
5 g	„	10 „	„	„	0·79 g
5 g	„	13 „	„	„	0·01 g

Ammoniakbestimmung mit Magnesia.

V. Grieſsmayer (1) bemerkt in einer Abhandlung über die Anwendbarkeit der Ammoniakbestimmungsmethode mit gebrannter Magnesia bei Gegenwart von löslichen Phosphaten, daſs die phosphors. Ammoniakmagnesia (2) schon für sich allein und ohne allen Zusatz von gebrannter Magnesia beim Sieden mit Wasser Ammoniak entwickele.

Nachweis des Phosphors.

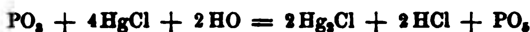
Von O. Schifferdecker (3) liegen Untersuchungen vor über die Möglichkeit der annähernd quantitativen Bestimmung, des Phosphors in gerichtlichen Untersuchungen mit Hülfe des bei der Mitscherlich'schen Reaction im Destillate vorgefundenen Phosphors. Destillirt man unter Beobachtung gewisser Vorsichtsmaſsregeln, so kommen auf jedes Milligramm Phosphor im Destillat nicht mehr als 1½ bis 2 mg Phosphor in der ursprünglichen Flüssigkeit.

Analyse des rothen Phosphors.

R. Fresenius und E. Luck (4) wenden folgende Methoden an zur Bestimmung der Bestandtheile des käuflichen rothen Phosphors. I. Um die Phosphorsäure und phosphorige Säure zu ermitteln, laugt man 5 g der Probe in einer Asbestfilterröhre unter Mithülfe einer Wasserluft-

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1872, 45; vgl. Jahresber. f. 1871, 895. — (2) Vgl. Liebig's Bemerkungen : Jahresber. f. 1870, 888, sowie die Notiz S. 891. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1872, 279. — (4) Zeitschr. anal. Chem. 1872, 63.

pumpe so lange aus, als das Durchlaufende noch sauer reagirt. Die so erhaltene Flüssigkeit bringt man auf 250 cbcm und bestimmt in 100 cbcm derselben die Summe der ursprünglich vorhandenen und der durch Oxydation der phosphorigen Säure entstandenen Phosphorsäure, indem man im Wasserbade unter Zusatz von concentrirter, zuletzt (wenn der Rückstand etwa 1 cbcm beträgt) rauchender Salpetersäure verdampft und hierauf die Phosphorsäure mit Magnesiamixtur fällt. Weitere 100 cbcm der Lösung erwärmt man in einem Becherglase mit etwas Salzsäure und überschüssigem Quecksilberchlorid auf etwa 60° und berechnet aus dem gebildeten Quecksilberchlorür die entsprechende Menge von phosphoriger Säure: Analyse des rothen Phosphors.



$$PO_3 + 4HgCl + 2HO = 2Hg_2Cl + 2HCl + PO_5$$

d. h. 2 Aeq. = 470·92 Quecksilberchlorür entsprechen 1 Aeq. = 55 PO_3.

Durch eine einfache Rechnung erfährt man hieraus die Phosphorsäure, welche als solche in dem Phosphor enthalten ist. II. Die Gesammtmenge des durch Auswaschen (wie oben) von phosphoriger und Phosphorsäure befreiten rothen und gelben Phosphors erfährt man durch Auflösen des Phosphors in Salpetersäure von 1·2 spec. Gew., Zusatz von rauchender Salpetersäure, Abdampfen zur Syrupconsistenz, Aufnehmen mit Wasser, Filtration u. s. w. III. Die Menge des rothen Phosphors ergiebt sich, indem man aus der mit Wasser ausgewaschenen (1) Probe den gelben Phosphor mit Schwefelkohlenstoff auszieht (bis einige Tropfen, auf einem Uhrglase im Dunkeln verdampft, kein Leuchten mehr wahrnehmen lassen) und den rothen Phosphor als solchen oder als pyrophosphors. Magnesia bestimmt. IV. Zur Controle ermittelt man in

(1) Damit der Schwefelkohlenstoff den Phosphor benetzen kann, mufs das denselben benetzende Wasser durch absoluten Alkohol und dieser durch wasserfreien Aether zuerst verdrängt werden.

der bei III erhaltenen Schwefelkohlenstofflösung den gelben Phosphor, indem man ihn in Phosphorsuperjodür überführt, mit Wasser zersetzt und unter Zusatz von Salpetersäure abdampft, bis alles Jod verflüchtigt ist und hierauf mit Molybdänlösung (1) fällt u. s. w.

Bestimmungen der Phosphorsäure.

C. Schumann (2) hat die verschiedenen Methoden der Phosphorsäurebestimmung einer eingehenden Prüfung unterworfen und kommt dabei zu nachstehenden Ergebnissen: Von den gewichtsanalytischen Methoden giebt die Bestimmung der Phosphorsäure als Ammoniummagnesiumphosphat durchaus zuverlässige Resultate, wenn man dabei folgende Vorsichtsmaſsregeln beobachtet. Das Ammoniummagnesiumphosphat ist beim Fällen sowohl wie beim Auswaschen stets in einer ammoniakalischen Flüssigkeit zu erhalten, welche in 100 cbcm möglichst annähernd 2·5 g Ammoniak enthält. In dieser 2·5procentigen Ammoniakflüssigkeit ist das Ammoniummagnesiumphosphat unlöslich; die früher empfohlene Correctur, für je 54 cbcm des Filtrats 0·001 g Magnesiumpyrophosphat wegen angeblich geringer Löslichkeit des Niederschlages zuzuzählen, fällt hiermit weg. Schumann beweist die Richtigkeit der Zusammensetzung des Ammoniummagnesiumphosphats, indem Er den Phosphorsäuregehalt einer reinen Natriumphosphatlösung aus Natriumpyrophosphat sowohl wie aus Magnesiumpyrophosphat bestimmt und dabei fast genau dieselben Zahlen erhält. Ein zweimaliges Fällen des Ammoniummagnesiumphosphats ist daher überflüssig, ja sogar nachtheilig für die Richtigkeit der Resultate insofern, als der gelöste Niederschlag durch Ammoniak allein nicht vollständig gefällt wird. — Bisweilen erhält man bei der Bestimmung der Phosphorsäure als Magnesiumpyrophosphat zu hohe Resul-

(1) Bei directer Fällung mit Magnesiamischung würde der häufig im käuflichen Jod sich findende Eisengehalt ungenaue Resultate verursachen. — (2) J. pr. Chem. [2] 6, 416; Zeitschr. anal. Chem. 1872, 382; vgl. Jahresber. f. 1871, 897.

tate, indem basische Magnesiumsalze in den Niederschlag mit eingehen können. Bei einiger Vorsicht jedoch läfst sich dieser Uebelstand leicht vermeiden. Man wende beim Fällen stets nur einen geringen Ueberschufs von Magnesiummischung an, indem man dieselbe auf ein bestimmtes Volumen bringt und den Magnesiumzusatz für jede Fällung annähernd berechnet. Man mache die Flüssigkeit stets *vor* Zusatz der Magnesiummischung ammoniakalisch, im Falle man kein sehr verdünntes Ammoniak dazu anwendet. Man wasche so lange mit 2·5procentigem Ammoniak aus, bis einige Tropfen der ablaufenden Flüssigkeit, mit Salpetersäure übersättigt, durch Zusatz von Silbernitrat nicht im Geringsten mehr getrübt werden. Man lasse die Flüssigkeit, falls sie eine erhöhte Temperatur in Folge chemischer Umsetzungen angenommen hat, sich erst abkühlen. Eine solch höhere Temperatur tritt z. B. beim Lösen des Molybdänniederschlags in starkem Ammoniak und Abstumpfen des Ammoniaküberschusses durch Salzsäure ein. Ein längeres als 12stündiges Stehen des gefällten Magnesiumniederschlages ist nur bei Vorhandensein sehr geringer Phosphorsäuremengen erforderlich. — Für die maafsanalytische Bestimmung der Phosphorsäure empfiehlt Schumann die Uranmethode. Er wendet dazu eine Lösung von Urannitrat an, weil sich mittelst dieser der Eintritt der Reaction mit Ferrocyankalium schärfer markirt und die Lösung ohne eine Veränderung zu erleiden sich aufbewahren läfst (besonders bei Zusatz weniger Kubikcentimeter Salpetersäure), während das essigs. Uran leicht basisches Salz abscheidet. Um aber bei Zusatz von viel Uranlösung, also beim Titriren sehr hochprocentiger Phosphate, keine freie Salpetersäure und durch Lösung von bereits gefälltem Uranphosphat eine verfrühte Reaction zu bekommen, versetzt Schumann die phosphorsäurehaltige Lösung hinreichend mit Natriumacetat, dessen Menge, was wohl zu beachten, immer in demselben Verhältnifs zum Flüssigkeitsquantum stehen mufs, wie bei der Titrestellung (nach Schumann : 20

Bestimmungen der Phosphorsäure.

Bestimmungen der Phosphorsäure.

cbcm Natriumacetat auf 50 cbcm der phosphorsäurehaltigen Flüssigkeit). Die Fehlerquelle, dafs bei der Analyse kalkhaltiger Phosphate mittelst Uranlösung durch längeres Kochen sich Calciumphosphat abscheidet, haben bekanntlich Fresenius, Neubauer und Luck (1) dadurch umgangen, dafs sie auf dem umgekehrten Wege die im Wasserbad erwärmte Uranlösung mit der phosphorsäurehaltigen Lösung titrirten. Schumann wendet zur Vermeidung obigen Fehlers das sog. Vortitriren an, indem Er zuerst für etwa 10 cbcm der phosphorsäurehaltigen Flüssigkeit die erforderliche Uranmenge ermittelt. Man ist dadurch in den Stand gesetzt, bei der nun folgenden zweiten Bestimmung eines gröfseren Volums Phosphatlösung die erforderliche Menge Uranlösung bis auf wenige Zehntel Kubikcentimeter sogleich zuzusetzen, wodurch das längere Kochen umgangen wird. Das Titriren geschieht zweckmäfsig in einer Kochflasche, die unter häufigem Umschwenken über der freien Flamme erhitzt wird; man hört mit dem Zusatz der Uranlösung auf, sowie zwei auf einem Porcellanteller ausgebreitete Tropfen derselben mit einem möglichst in die Mitte fallenden Tropfen Ferrocyankalium eine deutliche, kranzförmige, auch bei nochmaligem Aufkochen nicht verschwindende Reaction von Ferrocyanuran geben.

G. Ville (2) benutzt einen einfachen Apparat, um Niederschläge mit Anwendung von Druck abzufiltriren, bei der Bestimmung der Phosphorsäure in natürlichen Phosphaten. Um die Phosphorsäure bei Gegenwart von Thonerde und Eisen (die bekanntlich die Anwendung der „Uranmethode“ nicht gestatten) zu bestimmen, versetzt Ville die salzs. Lösung mit Citronensäure und überschüssigem Ammoniak und fällt mit überschüssigem Chlormagnesium, worauf der in wenig Salpe-

(1) Jahresber. f. 1871, 900. — (2) Compt. rend. **75**, 344; Dingl. pol. J. **205**, 546; Zeitschr. anal. Chem. 1872, 437.

tersäure gelöste Niederschlag mittelst essigs. Uranoxyds volumetrisch bestimmt wird. Der beim Fällen angewandte Ueberschufs von Chlormagnesium soll die lösende Einwirkung von citronens. Ammoniak und namentlich citronens. Kalk auf die phosphors. Ammoniakmagnesia neutralisiren. Bestimmungen der Phosphorsäure.

Joulie (1) veröffentlicht „Studien über die Bestimmung der Phosphorsäure in allen die Landwirthschaft und die Physiologie interessirenden Producten“.

J. V. Janovsky (2) hat die gebräuchlichen Methoden der Phosphorsäurebestimmung neben Eisenoxyd, Thonerde, Kalk und Magnesia mit Rücksicht auf die Genauigkeit der damit erhaltenen Resultate geprüft.

J. Parry (3) wendet zur Fällung von Phosphorsäure eine *wässerige* Lösung von molybdäns. Ammoniak an, da die Bildung des Niederschlags in stark saurer Lösung sehr verzögert wird. Die mit Ammoniak in geringem Ueberschufs und hierauf vorsichtig mit Salpetersäure versetzte, zum Sieden erhitzte Flüssigkeit wird nach Zusatz der wässerigen Molybdänlösung an einen warmen Ort gestellt, bis der Niederschlag vollkommen ausgeschieden ist.

T. R. Ogilvie (4) theilt verschiedene Methoden der Trennung der Phosphorsäure, Eisenoxyd, Thonerde, Kalk und Magnesia mit, wenn sie zugleich in Lösung vorhanden sind.

E. Grandeau (5) empfiehlt die Molybdänmethode für die Bestimmung der Phosphorsäure im Boden.

L. Brunner (6) macht darauf aufmerksam, dafs mit Salmiak hinlänglich versetzte schwefels. Magnesia mit Ammoniak eine Fällung von Magnesiahydrat giebt, wenn die Temperatur der Lösung 60° übersteigt. Dieser Umstand ist bei der Analyse künstlicher Düngemittel wohl zu be- Cautelen bei Fällung der phosphors. Ammoniak-Magnesia.

(1) Monit. scientif. [3] **2**, 212 bis 232; daselbst 531 bis 558. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1872, 153 bis 167. — (3) Chem. News **25**, 229. — (4) Chem. News **25**, 277. — (5) Monit. scientif. [3] **2**, 1018. — (6) Zeitschr. anal. Chem. 1872, 30.

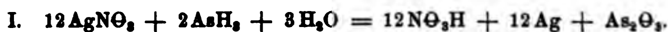
achten, wo die Phosphorsäure im Filtrate des mit siedendem Wasser ausgewaschenen oxals. Kalkes bestimmt wird.

Prüfung der Phosphorsäure.

H. Hager (1) giebt eine Prüfung der Phosphorsäure auf phosphorige Säure, Arsen und Salpetersäure.

Bestimmung von Arsen und Antimon.

A. Houzeau (2) bestimmt kleine Mengen von Arsen und Antimon, indem Er ihre im Marsh'schen Apparate entwickelten, durch eine Schicht von Kreide geleiteten Wasserstoffverbindungen von einer titrirten neutralen salpeters. Silberoxydlösung (die mit dem gleichen Volum Wasser und etwas Essigsäure versetzt wurde) absorbiren läſst. Es finden folgende Zersetzungen Statt:


I. $12 AgNO_3 + 2 AsH_3 + 3 H_2O = 12 NO_3H + 12 Ag + As_2O_3$.


II. $6 AgNO_3 + 2 SbH_3 = 6 NO_3H + 6 Ag + 2 Sb$.

Durch Titriren des noch gelöst gebliebenen Silbers mittelst Kochsalzlösung erfährt man die dem gefällten Silber entsprechende Menge von Arsen oder Antimon. Das Arsen kann man auch direct durch Titriren der gebildeten arsenigen Säure ermitteln. Hat man ein Gemenge von Arsen und Antimon, so ermittelt man I. die Gesammtmenge des gefällten Silbers, II. durch Titriren der arsenigen Säure die durch den Arsenwasserstoff gefällte Menge Silber. Hieraus ergiebt sich III. die durch den Antimonwasserstoff gefällte Menge Silber resp. die demselben entsprechende Menge Antimon.

Abscheidung des Arsens bei der Marsh'schen Probe.

Nach J. Draper (3) erhält man aus dem im Marsh'schen Reductionsrohr erhitzten Arsenwasserstoff die gesammte Menge des Arsens, wenn man das Rohr an irgend einer Stelle durch Ausziehen auf etwa $^1/_3$ seines Durchmessers verengt und in diesen engeren Theil ein gewogenes Bündel vollkommen reiner Platindrähte schiebt. Die Gewichtszunahme des Drahtbündels repräsentirt die Quantität des metallischen, auf Arsenigsäure zu berechnenden Arsens.

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1872, 461 aus Pharm. Centralh. **13**, 489. — (2) Compt. rend. **75**, 1823. — (3) Dingl. pol. J. **204**, 385.

— Wegen der Schwierigkeit, arsenfreies Zink zu erhalten, wendet Draper (1) statt dessen Magnesium in einem etwas modificirten Marsh'schen Apparate an.

Auffindung kleiner Mengen Arsen.

F. Selmi (2) vereinigt zur Auffindung kleiner Mengen Arsen die Abscheidung des Chlorarsens mit dem Verfahren von Marsh in einem einzigen Apparat.

Arsengehalt der Tapeten.

H. Hager (3) entdeckt arsenhaltige Farben auf Tapeten und Papier, indem Er ein Stück des Untersuchungsobjects mit einer concentrirten Lösung von Natriumnitrat in einem Gemisch von gleichen Volumen Weingeist und Wasser tränkt und alsdann trocknen läfst. Nachdem man das getrocknete Stück auf einer flachen Porcellanschale verglimmt hat, versetzt man die angewässerte Asche mit etwas Kalilauge, kocht auf und filtrirt. Das mit Schwefelsäure angesäuerte Filtrat versetzt man mit Chamäleonlösung im geringen Ueberschufs, läfst erkalten, fügt mehr Schwefelsäure und Zink hinzu und verschliefst das Kölbchen mit einem zweimal gespaltenen Kork; in den einen Spalt kommt ein mit Silbersalpeterlösung, in den andern ein mit Bleiessig betupfter Streifen Pergamentpapier. Das Bleipapier dient als Controle der Abwesenheit von Schwefelwasserstoff. Bei Gegenwart von Arsen bräunt sich das Siberpapier.

Arsenige Säure im Brechweinstein.

H. Hager (4) stützt eine neue Prüfung des Brechweinsteins auf arsenige Säure auf die Thatsache, dafs Zink in alkalischer Lösung in der Weise auf Antimonoxyd einwirkt, dafs unter Wasserstoffentwicklung alles Antimon metallisch abgeschieden wird, während bei gleichzeitiger Anwesenheit von arseniger Säure diese (unter Entwicklung von Arsenwasserstoff) erst dann zersetzt wird, wenn alles Antimon ausgeschieden ist. Mit Hülfe eines in einen ge-

(1) Dingl. pol. J. 204, 820; Zeitschr. anal. Chem. 1872, 434. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 289; Zeitschr. anal. Chem. 1872, 477. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1872, 478 aus Pharm. Centralh. 13, 145. — (4) Zeitschr. anal. Chem. 1872, 82.

spaltenen Kork geklemmten salpeters. Silberoxydpapiers läfst sich die arsenige Säure durch dunkelbraune Färbung des Papiers erkennen.

Analyse der Kohle.

A. Julien (1) findet den Gehalt der Kohle an Feuchtigkeit, flüchtigen Bestandtheilen, Kohlenstoff und Asche durch folgende Operationen : Etwa 1 g hinlänglich fein gepulverter Kohle wird im Luftbade auf 115° im Platintiegel so lange erhitzt, bis das durch wiederholtes Wägen ermittelte Gewicht constant bleibt (2). Der Gewichtsverlust ist gleich der Feuchtigkeit. Man erhitzt nun sofort den durch den Deckel wohlverschlossenen Tiegel zur Rothgluth über einem Bunsenbrenner (3) und hierauf, ohne ihn abkühlen zu lassen, eben so lange über dem Gebläse zur Weifsgluth, läfst abkühlen und wägt. Der Gewichtsverlust ist gleich den flüchtigen und verbrennlichen Bestandtheilen der Kohle. Man glüht nun den unbedeckten Tiegel, nachdem man ihm eine schiefe Stellung gegeben, über dem Bunsenbrenner, bis die Farbe der Asche und constantes Gewicht die vollständige Verbrennung der Kohle anzeigt. Aus dem Gewichte des Rückstandes ergiebt sich sodann der den Kohlenstoffgehalt repräsentirende Gewichtsverlust, sowie die Menge der Aschenbestandtheile.

Bestimmung des Kohlenstoffs im Eisen.

J. Parry (4) ermittelt den Kohlenstoffgehalt im Roheisen, Stabeisen und Stahl durch Verbrennung desselben mit Kupferoxyd im Vacuum der Sprengel'schen *Luftpumpe*. Das Metall wird in einer Lösung von schwefels. Kupferoxyd digerirt, der aus gefälltem Kupfer und dem Kohlenstoff bestehende, durch Asbest filtrirte, ausgewaschene und getrocknete Rückstand wird mit 50 g völlig reinem Kupferoxyd gemengt, in ein Verbrennungsrohr gefüllt und

(1) Chem. News **25**, 16. — (2) Die Kohle mufs im Luftbade etwa eine Stunde erhitzt werden. Anthracite bedürfen längerer Erhitzung. — (3) Julien schreibt für diese Operation genau 3 1/2 Minuten vor. — (4) Chem. News **25**, 301; Dingl. pol. J. **205**, 227.

die bei Rothglühhitze entwickelte Kohlensäure entweder als solche gemessen oder von Kalilauge absorbirt. Bestimmung des Kohlenstoffs im Eisen.

Bl. Britton (1) erfährt mit Hülfe einer colorimetrischen Methode den im Stabeisen und Stahl im gebundenen Zustande enthaltenen Kohlenstoff. Als Probeflüssigkeit dient ihm ein mit gebranntem Kaffee gefärbtes Gemisch von Wasser und Alkohol, das in zugeschmolzenen Röhren aufbewahrt wird. Sechszehn solcher nebeneinander in einem Stative stehenden Röhren mit verschieden gefärbten Probeflüssigkeiten, in ihrer Farbe genau entsprechend der salpeters. Lösung von 1 g Eisen mit bei jeder folgenden Röhre um 0·02 Proc. wachsenden Kohlenstoffgehalt (von 0·05 bis 0·35 Proc.), geben eine Farbenscala, die mit Leichtigkeit den Kohlenstoffgehalt einer Probe mit für gewöhnliche Zwecke hinreichender Genauigkeit bestimmen läfst. Eine salpeters. Lösung des Metalles als Probeflüssigkeit zu benutzen, geht nicht an wegen der nach kurzer Zeit eintretenden Verblassung der Färbung.

F. A. Cairns (2) wendet zur Bestimmung des Kohlenstoffs in Knochenkohle, Graphit, Anthracit die Oxydation mit chroms. Kali und Schwefelsäure an, unter Benutzung des Apparates von Elliot (3). Bestimmung des Kohlenstoffs in Knochenkohle u. s. w.

H. Letheby (4) stellte die Aufsuchung und Bestimmung der einzelnen Bestandtheile der Kohlengase übersichtlich geordnet zusammen. Analyse der Verbrennungsproducte der Kohle.

Versetzt man, nach V. Griefsmayer (5), einen Tropfen Gerbsäurelösung mit 1 cbcm einer $^1/_{100}$ Normaljodlösung, so verblafst die geschüttelte Flüssigkeit sofort (unter Bildung von Gallussäure und Jodwasserstoffsäure); bringt man zu dieser Mischung 1 cbcm von einem Brunnenwasser, das beim starken Eindampfen ganz schwach alka- Reaction auf Alkalien resp. Gerbsäure.

(1) Chem. News **26**, 139; Dingl. pol. J. **206**, 182. — (2) Am. Chemist **2**, 140; im Ausz. Zeitschr. anal. Chem 1872, 460. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1869, 877. — (4) Am. Chemist **2**, 244. — (5) Zeitschr. anal. Chem. 1872, 43.

lische Reaction zeigte, so entsteht eine rothe, längere Zeit sich erhaltende brillante Färbung.

Entdeckung des Kali's durch die Flammenprobe.

Cornwall (1) bedient sich zur Erkennung kleiner Mengen von Kali, die durch das Kobaltglas und die Lösung des Indigo's in Schwefelsäure sich nicht mehr nachweisen lassen, mit Erfolg einer Lösung von reinem Kaliumpermanganat oder auch einer Lösung von Anilinfarben. Letztere wird bereitet durch Auflösen von Anilinblau in Alkohol, unter Zusatz von wenigen Tropfen einer Lösung von Hofmann'schem Violett.

Kaliumhydrosulfat als Aufschlußmittel.

M. Websky (2) hat sich mit der Anwendung des sauren schwefels. Kali's als Reagenses und Aufschlufsmittels bei der Untersuchung geschwefelter Erze und analoger Verbindungen beschäftigt. Das fein gepulverte Erz wird mit einem gleichen Gewicht trockenen, neutralen, schwefels. Kali's in einer Achatschale zusammengerieben, in einer Platinschale mit Schwefelsäure getränkt und hierauf mit der vier- bis sechsfachen Menge von gröblich zerkleinertem, geschmolzenem, saurem, schwefels. Kali bei anfangs ganz gelinder Wärme bis zu schwacher Rothgluth erhitzt. Niederschläge bringt man sammt Filterasche (die etwas kohlehaltig sein darf) in die Achatschale und behandelt sie wie ein rohes Erz. Ist der Niederschlag sehr abfärbend, so bringt man ihn direct in die Platinschale, tränkt mit Schwefelsäure und schmilzt mit Kaliumhydrosulfat ein. — Der nach längerem Behandeln der erkalteten Schmelze mit kochendem, schwefelsäurehaltigem Wasser verbleibende Rückstand kann aus Blei, Wismuth, Zinn, Gold und Antimon bestehen. Behandelt man denselben mit kochendem Aetzkali, hierauf mit einem Ueberschufs von Salzsäure und etwas Weinsäure, verdünnt die längere Zeit gekochte Lösung, filtrirt und wäscht sorgfältig mit heifsem Wasser

(1) Berg- und Hüttenm. Zeitung **31**, 429; Chem. Centr. 1873, 7; Am. Chemist **3**, 366; Zeitschr. anal. Chem. 1872, 307. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1872, 121.

(Chlorblei !), so bleibt nur Zinnoxyd (und Gold) auf dem Filter. — Aus der Farbe der Schmelze beim Erkalten läfst sich Kupfer und Kobalt (1) schon in kleinen Mengen erkennen.

Analyse der Potasche.

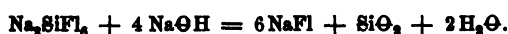
F. Hamel (2) bestimmt den Gehalt der Potasche an kohlens. Kali bei gleichzeitiger Gegenwart von kohlens. Natron nach der Henry'schen *Methode der Potassimetry*. Als Normalflüssigkeit dient eine Lösung von überchlors. Natron und basirt der Procefs auf der angeblichen völligen Unlöslichkeit des überchlors. Kali's in Alkohol.

Kieselfluorkalium vor dem Löthrohr.

Nach F. Stolba (3) bildet Kieselfluorkalium, am Platindraht der Löthrohrflamme ausgesetzt, unter Entwickelung von Nebeln von Fluorkieselgas eine auch nach dem Erkalten vollkommen farblose Perle, die durch mehrere Metalloxyde, ähnlich wie die Borax- oder Phosphorsalzperle, charakteristisch gefärbt wird.

Kieselfluornatrium in der Alkalimetrie.

F. Stolba (4) empfiehlt die Anwendung des Kieselfluornatriums in der Maafsanalyse. Dasselbe zersetzt sich mit den Alkalien nach folgender Gleichung :



$$Na_2SiFl_6 + 4\,NaOH = 6\,NaFl + SiO_2 + 2\,H_2O.$$

Es werden also 47 g Kieselfluornatrium von 1000 cbcm Normalnatronlauge zersetzt; wegen der Schwerlöslichkeit des Salzes stellt man sich jedoch zweckmäfsiger eine Zehntelnormallösung dar.

Trennung des Lithiums von Kalk.

Fr. Wurtz (5) empfiehlt nachstehende Methode zur Trennung des in Mineralwassern vorkommenden Lithiums von Kalk. Nachdem durch starkes Eindampfen ($^1/_{10}$: 1) die kohlens. Erdalkalien abgeschieden wurden, wird das mit reinem kohlens. Natron versetzte Filtrat zur Trockne verdampft, mit kochendem Wasser ausgezogen und hierauf

(1) Ersteres verleiht der Schmelze eine tief grüne, Kobalt eine erst violblaue, dann carmoisinrothe Färbung. — (2) Am. Chemist 2, 340; Chem. News 26, 27. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1872, 198. — (4) Zeitschr. anal. Chem. 1872, 199. — (5) Monit. scientif. [3] 2, 855.

die mit phosphors. Natron gefällte Lösung zur Trockne verdampft und mit kaltem Wasser behandelt; der gesammelte Niederschlag von phosphors. Lithium und Calcium in reiner verdünnter Schwefelsäure gelöst, die Lösung mit Bleiacetat zersetzt, das erhaltene Filtrat eingedampft und der Rückstand mit Schwefelsäure aufgenommen. Nach abermaligem Verdampfen zur Trockne zieht man das schwefels. Lithium mit kochendem Alkohol aus.

Spectrum des Lithiums (und Thalliums).

F. v. Kobell (1) berichtet über das Verhalten von lithion- und von thalliumhaltigen Mineralien vor dem Spektroskop.

Erdalkalicarbonate.

Ueber die bei Bestimmung der Erdalkalimetalle als Carbonate zu beachtende theilweise Bildung von Hyperoxyden beim Glühen siehe Seite 238.

Fällbarkeit des schwefels. Baryts bei Gegenwart von Salpetersäure.

Frl. C. Gutkowsky (2) hat gefunden, dafs die Fällbarkeit des schwefels. Baryts durch die Gegenwart von Salpetersäure und salpeters. Ammonium verzögert wird.

Nachweis und Bestimmung von freiem Kalk.

H. Bassett (3) bestimmt den Gehalt des Saturationssaftes an freiem Kalk (annähernd) durch titrirte dreibasische Phosphorsäure, die den freien Kalk aus seinen Lösungen fällt und im Ueberschusse zugesetzt wieder auflöst. Aus der Zahl der bis zum Lösen des ursprünglichen Niederschlages verbrauchten Kubikcentimeter Phosphorsäure ersieht man mit Hülfe von Tabellen die im Safte vorhandene Menge von Kalk. Auf Kalksalze wirkt Phosphorsäure nicht ein; ist jedoch zugleich ein Alkali vorhanden, mit dem die Phosphorsäure sich verbinden kann, so erfolgt eine Einwirkung im Sinne der doppelten Zersetzung. Da nun der Saturationssaft aufser freiem Kalk Kalksalze und Alkalien enthält, so ist es einleuchtend, dafs dieser Umstand wesentlich die Genauigkeit der Bassett'schen Methode beeinträchtigen mufs.

(1) J. pr. Chem. [2] 5, 176; Zeitschr. anal. Chem. 1872, 81. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 330. — (3) Am. Chemist 3, 184.

H. Hager (1) giebt eine neue Methode (nebst Apparat) zur Bestimmung der absorbirten Kalkerde in der Knochenkohle. Absorbirte Kalkerde.

Nach E. Davis (2) und J. Horsley (3) ist die Reaction auf Alaun mittelst einer alkoholischen Campecheholzlösung keineswegs so unzuverlässig, als vielfach behauptet wird (4). Es ist richtig, dafs verschiedene Salze, wie die des Eisens und Kupfers, eine ähnliche Färbung mit Campecheholzlösung erzeugen; dieselbe geht aber auf Zusatz einiger Tropfen Schwefelwasserstoffwassers in ein helles Gelb über, während die durch Alaun erzeugte tiefdunkelrothe Färbung (täuschend ähnlich der Farbe concentrirter Chamäleonlösung) auf Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser zwar in geringem Grade die Intensität der Farbe, nicht aber letztere selbst ändert. Horsley fügt bei der Prüfung auf Alaun im Brod der alkoholischen Campecheholzlösung eine concentrirte Lösung von kohlens. Ammoniak hinzu. Nachweis von Alaun im Brod.

L. A. Buchner (5) hat die Wahrnehmung gemacht, dafs auf mit dem Finger zusammengedrückten Mehl durch einen Tropfen einer alkoholischen Campecheholzlösung ein braungelber Fleck entsteht, wenn das Mehl alaunfrei ist; ist es alaunhaltig, so nimmt der durch die Tinctur erzeugte Fleck eine graulichblaue oder graulichviolette Farbe an. Beträgt die Menge des Alauns weniger als 1 Proc., so bildet sich ein röthlichgelber Fleck mit einem graublauen Saume oder mit durch die Loupe sichtbaren blauen Punkten.

F. Kefsler (6) liefert Beiträge zur Analyse des Roh- Analyse des Roheisens.

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1872, 228 aus Pharm. Centralh. 12, 169. — (2) Chem. News 25, 207. — (3) Chem. News 25, 230; Am. Chemist 3, 58. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1871, 919. — (5) Dingl. pol. J. 204, 424; vgl. Jahresber. f. 1871, 919. — (6) Separatabdruck (zwei Exempl.) aus Zeitschr. anal. Chem. 1872, 249 bis 271; ferner Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 605.

eisens und Stahls, sowie zur Bestimmung des Mangans im Eisen. Wir verweisen auf die bezüglichen ausführlichen Originalabhandlungen.

Bessemermetall. A. Bender (1) giebt die Details zur Bestimmung des Sauerstoffs im entkohlten Bessemermetall.

Prüfung von Eisenerzen. T. M. Blossom (2) berichtet über die Prüfung von Eisenerzen.

Titration des Eisenchlorürs mit Chamäleon. O. Follenius (3) fand die Angabe Finkener's (4), dafs der nachtheilige Einflufs des bei der Titrirung salzs. Eisenoxydullösungen gebildeten Chlors vollkommen durch Zusatz von Flufssäure und schwefels. Kali vernichtet würde, in keiner Weise bestätigt; es trat trotz starker Verdünnung deutliche Chlorentwicklung auf.

Ueber die Bestimmung des Mangans. R. Fresenius (5) hat die Bestimmungsmethoden des Mangans zum Gegenstande von sorgfältigen Untersuchungen gemacht, deren Resultate folgende sind. 1) Bei der Bestimmung des Mangans als Oxyduloxyd durch Fällen mit kohlens. Natron und schliefsliches Glühen bei Luftzutritt erhält man befriedigende, aber etwas zu hohe Resultate; daher rührend, dafs die im geglühten Niederschlage enthaltenen Alkalisalze eine Gewichtszunahme bedingen, die durch den zweiten der Methode anhaftenden Fehler — Uebergang wägbarer Mengen von Mangan in das Filtrat — nicht völlig ausgeglichen wird. Beide Fehler vermeidet man, wenn man zuerst aus dem durch Abdampfen des Filtrats erhaltenen Rückstande durch Behandeln mit siedendem Wasser die Spuren von Manganoxyduloxydhydrat abscheidet, die vereinigten Filter sammt Niederschlägen glüht, sodann mit siedendem Wasser auszieht und wieder glüht. 2) Bei der Fällung des Mangans durch Kalilauge als Oxydulhydrat u. s. w. hat man dieselben Fehlerquellen wie in 1, jedoch ist hier die durch

(1) Dingl. pol. J. **205**, 531; Zeitschr. anal. Chem. 1872, 459. — (2) Chem. News **25**, 160. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1872, 177. — (4) Handb. d. anal. Chem. von H. Rose, 6. Aufl., **2**, S. 926. — (5) Zeitschr. anal. Chem. 1872, 290 u. 413.

Ueber die Bestimmung des Mangans.

die Alkalisalze bewirkte Gewichtszunahme geringer, als der durch den andern Fehler verursachte Gewichtsverlust und man erhält zu niedrige Resultate, die übrigens nach dem in 1 beschriebenen Verfahren sich corrigiren lassen. 3) Fällt man das Mangan aus essigs. Lösung durch Chlor in der Wärme und führt das erhaltene Hyperoxydhydrat direct durch Glühen in Oxyduloxyd über, so erhält man ein zu hohes Resultat durch die Gegenwart der auch durch heifses Wasser nicht vollständig aus dem geglühten Rückstande zu entfernenden Alkalisalze. Man mufs daher den Niederschlag wieder lösen und das Mangan durch Schwefelammonium oder kohlens. Natron fällen. Die Fällung des Hyperoxyds erfolgt um so rascher, je mehr man Anwesenheit freier Mineralsäure vermeidet und ist beendet, wenn sich die Flüssigkeit durch mit wenig Weingeist zu reducirende Uebermangansäure roth färbt. In Betreff der übrigen Methoden verweisen wir auf die Originalabhandlung.

Bestimmung des Mangans in Eisen und dessen Erzen.

P. Pichard (1) bestimmt das Mangan in Eisenerzen u. s. w. durch ein colorimetrisches Verfahren, das in Kürze folgender Art ist. Man erhitzt 0·1 g der Probe zuerst für sich, dann mit der dreifachen Menge kohlens. Natrons im Tiegel, fügt zu der erkalteten Masse 5 cbcm concentrirte Salpetersäure nebst sehr wenig rauchender Salzsäure und unterstützt die völlige Lösung durch schliefsliches Erhitzen im Probirrohre über der Weingeistflamme. Hierauf versetzt man mit gut $^1/_2$ g Bleisuperoxyd, digerirt fünf Minuten, läfst absitzen, decantirt die Flüssigkeit, wäscht aus und bringt Flüssigkeit und Waschwasser in einen graduirten Cylinder. Auf dieselbe Weise behandelt man 7 mg Manganoxyd (entsprechend 5 mg Mangan) und verdünnt das erhaltene übermangans. Natron zu 500 cbcm. Hiermit vergleicht man nun die Probelösung, indem man letztere so lange mit Wasser verdünnt, bis die Farben-

(1) Compt. rend. 75, 1821.

intensität beider Lösungen dieselbe ist. Durch eine einfache Rechnung (1) erfährt man direct den Procentgehalt an Mangan.

Bestimmung des Mangangehaltes der Bodenarten und Pflanzen.

A. Leclerc (2) verfährt zur Bestimmung des im Boden und in den Pflanzenaschen enthaltenen Mangans in der Weise, dafs Er in der salpeters. Lösung der Probe das Mangan durch Zusatz von Mennige in Permanganat überführt und letzteres mittelst salpeters. Quecksilberoxyduls titrimetrisch bestimmt. Eisendoppelsalz läfst sich zum Titriren in diesem Falle nicht anwenden wegen des die Endreaction verdeckenden Niederschlags von Bleisulfat. Oxalsäure ist ebenfalls nicht anwendbar wegen Bildung von kohlens. Bleioxyd (wenigstens sofern kein Ueberschufs von Salpetersäure vorhanden). Bedingungen für das Gelingen der Operation sind: vorheriges Glühen der Probe zur Entfernung organischer Substanzen; völlige Abwesenheit von Chlormetall (von der salpetersauren etwas eingedampften Lösung wird ein Bruchtheil für die Bestimmung des Chlors und hierauf für die des Mangans verwandt); endlich ist ein Verdampfen zur Trockne während des Behandelns der Probe mit Salpetersäure sorgfältig zu vermeiden, um einer Zersetzung des salpeters. Manganoxyduls in durch Salpetersäure beinahe unangreifbares Mangansuperoxyd vorzubeugen.

Fällen des Mangans mit kohlens. Ammoniak.

H. Tamm (3) fällt das Mangan aus neutraler salmiakhaltiger Lösung mit kohlens. Ammoniak. Die Fällung ist nach Ihm eine vollständige, was von R. Fresenius (4) bestätigt wird.

(1) Gesetzt, man habe die Probelösung auf 275 cbcm verdünnen müssen bis zur gleichen Färbung mit der „Normallösung", so enthält 1 cbcm beider Lösungen nach dem Gesagten 0·00001 g Mangan. Diefs ist gleich $^1/_{10000}$ des Gewichts der zu untersuchenden Probe (0·1 g); folglich sind in den 275 cbcm $^{275}/_{10000}$ = 2·75 Proc. Mangan enthalten. — (2) Compt. rend. **75**, 1209; Dingl. pol. J. **206**, 366; Chem. News **26**, 296. — (3) Am. Chemist **3**, 145; Chem. News **26**, 37. — (4) Zeitschr. anal. Chem. 1872, 425.

Zur Nachweisung von geringen Mengen Mangan schmilzt R. Böttger (1) im Reagensglase einige Gramme chlors. Kali und wirft in die flüssige Masse eine kleine Menge der zu prüfenden Substanz. Ist das Salz nach völligem Erkalten röthlich gefärbt, so war Mangan vorhanden.

Nachweis geringer Mengen von Mangan.

Die Bestimmung des Nickels in Nickelerzen erfolgt, nach A. Julien (2), zweckmäfsig durch Auflösung des Erzes in einem Gemenge von Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure, Verdampfen der Lösung zur Trockne, Fällen des Blei's und Kupfers aus der angesäuerten wässerigen Lösung, Fällen des Eisenoxyds und der Thonerde als basisch-essigs. Salze aus dem oxydirten und beinahe neutralisirten Filtrate. Aus dem Filtrate dieses Niederschlages fällt man das Nickel durch Eintragen einer heifsen Lösung von Schwefelnatrium in die mit Essigsäure versetzte, zum Sieden erhitzte Flüssigkeit. Das getrocknete, in wenig Königswasser gelöste Schwefelnickel wird mit Kalilauge gefällt und als Nickeloxydul bestimmt. Enthält der geglühte, aus NiΘ bestehende Rückstand Beimengungen von CoΘ, so versetzt man seine salpetersaure, mit wenig KΘH neutralisirte Lösung mit einer concentrirten Lösung von salpetrigs. Kali und Essigsäure, wäscht den nach 24stündigem Stehen an einem warmen Orte ausgeschiedenen Niederschlag von salpetrigs. Kobaltoxydulkali mit neutralem essigs. Kali, sodann mit Weingeist, befeuchtet den geglühten Niederschlag mit Schwefelsäure und bestimmt das Kobalt in der Form von $2 CoSΘ_4 + 3 K_2SΘ_4$.

Bestimmung des Nickels (und Kobalts) in Erzen.

A. Julien (3) bestimmt das Zink in Blenden durch Auflösen des gepulverten Erzes in einem Gemenge von Salzsäure und gleichen Theilen Salpetersäure und Schwefelsäure, Abdampfen zur Trockne, Fällen der angesäuerten Lösung mit Schwefelwasserstoff, Fällen des Eisens und der

Bestimmung des Zinks in Blenden.

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. **21**, 418; Zeitschr. anal. Chem. 1872, 433. — (2) Chem. News **25**, 16. — (3) Chem. News **25**, 16.

Thonerde aus dem resultirenden Filtrate als basisch-essigs. Salze, Wiederauflösen des Niederschlages (um das etwa mitgerissene Zink zu erhalten) und abermaliges Fällen. In die vereinigten, mit Essigsäure angesäuerten Filtrate wird Schwefelwasserstoff geleitet, das gebildete Schwefelzink in Salzsäure und wenig chlors. Kali gelöst, die Lösung mit kohlens. Natron gefällt und der geglühte, aus ZnΘ bestehende Niederschlag gewogen. — M. A. Henninger (1) giebt Details der volumetrischen Zinkbestimmung (2) mittelst Schwefelnatriums.

Bestimmung des Zinks in Legirungen.

M. Burstyn (3) hat gefunden, dafs bei der Bestimmung des Zinks in Legirungen durch Verflüchtigung desselben im Wasserstoffstrome, sofern Blei zugegen ist, letzteres mit verflüchtigt wird, und zwar vollständig, wenn seine Menge 2 bis 3 Proc. nicht übersteigt. Bobierre (4), dem wir obige Bestimmungsmethode verdanken, hat übrigens auf das erwähnte Verhalten des Bleies schon früher aufmerksam gemacht.

Bestimmung von Kupfer (Kobalt, Nickel) durch Elektrolyse.

Von der *Mansfeld'schen Ober-Berg- und Hüttendirection in Eisleben* (5) wurden Mittheilungen gemacht über die quantitative Bestimmung des Kupfers und einiger anderer Metalle durch den galvanischen Strom. Man bedient sich dabei modificirter Meidinger'scher Elemente (6), von denen je sechs zu einer Batterie vereinigt werden. Es wurden im Eisleber Laboratorium im Jahre 1870 nicht weniger als 9000 Kupferproben auf diesem Wege bestimmt. Während das Kupfer aus salpeters. Lösung, werden Nickel und Kobalt aus ammoniakalischer oder schwefels. Solution vollständig gefällt (7). Um den Kobaltgehalt für sich zu

(1) Bull. soc. chim. [2] **17**, 112. — (2) Jahresber. f. 1871, 931. — (3) Dingl. pol. J. **205**, 440; im Ausz. Zeitschr. anal. Chem. 1872, 175. — (4) Jahresber. f. 1853, 676. — (5) Zeitschr. anal. Chem. 1872, 1 bis 16; vgl. Jahresber. f. 1865, 727. — (6) Beschreibung und Zeichnung wolle man aus dem Original ersehen. — (7) Vgl. Jahresber. f. 1871, 933 „Trennung von Kupfer und Nickel“.

bestimmen, löst man die ausgeschiedenen Metalle in wenig Salzsäure, fällt das Kobalt mit salpetrigs. Kali, löst das gelbe Doppelsalz in Salzsäure und fällt aus der ammoniakalischen und verdünnten Lösung das Kobalt durch den Strom. — J. M. Merrick (1) bestimmt das Kupfer in den Pyriten stets durch Abscheidung im elektrischen Strome und giebt die Details Seines Verfahrens.

Kupferbestimmung durch Cyankalium.

Lafollye (2) bestimmt das Kupfer in ammoniakalischer Lösung mit einer titrirten Cyankaliumlösung. Die schon von C. Mohr (3) und H. Buignet (4) zur volumetrischen Bestimmung der Blausäure in ähnlicher Weise angewandte Methode beruht darauf, dafs das durch Cyankalium sonst gefällte Cyankupfer im überschüssigen Ammoniak mit blauer Farbe gelöst wird, die sich so lange hält, als noch unzersetztes Kupfer vorhanden ist. Bei dem geringsten Ueberschufs von Cyankalium entfärbt sich die Lösung in Folge der die färbende Wirkung des Ammoniaks aufhebenden Verwandtschaft des Cyankaliums zum Cyankupfer. Zur Ausführung der Bestimmung löst man die Probe in Salpetersäure, versetzt mit überschüssigem Ammoniak und verfährt wie angegeben. — Yvon (5) fand, dafs die Gegenwart kleiner Mengen von Eisen oder Zink die Menge der zuzusetzenden Cyankaliumlösung etwas vergröfsert und zwar proportional dem Gehalte der Kupferlösung an jenen beiden Metallen. Es läfst sich also durch Versetzen einer ammoniakalischen Kupferlösung, die zuerst mit Cyankalium titrirt wurde, mit einer ammoniakalischen Zinklösung von bekanntem Gehalte die einem bestimmten Volum Cyankaliumlösung entsprechende Zinkmenge ermit-

(1) Chem. News **26**, 155. — (2) Monit. scientif. [3] **2**, 857; Compt. rend. **74**, 1104; Dingl. pol. J. **204**, 376. — (3) Jahresber. f. 1855, 817. — (4) Jahresber. f. 1859, 272 u. 694. — (5) Compt. rend. **74**, 1252; Dingl. pol. J. **204**, 378.

Kupferbestimmung durch Cyankalium.

teln. Um nun Kupfer und Zink im Messing nebeneinander zu bestimmen, ermittelt Yvon zuerst die für Kupfer + Zink nöthige Menge Cyankaliumlösung. In einem gleichen zweiten Volum der Flüssigkeit wird das Kupfer nach Versetzen mit Schwefelsäure, Erhitzen zum Sieden und Zusatz von unterschwefligs. Natron als Schwefelkupfer gefällt, der ausgewaschene Niederschlag in Salpetersäure gelöst und die mit überschüssigem Ammoniak versetzte Flüssigkeit mit Cyankaliumlösung titrirt. Die Differenz der in beiden Fällen verbrauchten Mengen Cyankaliumlösung ergiebt den Zinkgehalt. — Aus Anlafs der von Lafollye gemachten Angaben liefert F. Field (1) den Nachweis, dafs die Methode der quantitativen Kupferbestimmung durch Kaliumcyanid von Parkes herrühre. (Vergleiche darüber auch Zeitschr. anal. Chem. 1872, 309.)

Bestimmung des Kupfergehaltes der Erze.

A. Mahony (2) macht auf eine Fehlerquelle des Cornish'schen Verfahrens zur Bestimmung des Kupfergehaltes der Erze aufmerksam, nämlich das beim Reductions- und Schmelzprocesse zur Anwendung kommende Kochsalz, bei dessen Gegenwart Kupfer merkbar flüchtig ist. Es wird nach obiger Methode die zum Regulus geschmolzene und hierauf geröstete, fremde Oxyde noch enthaltende Masse in hoher Temperatur bei Gegenwart von Weinstein, Salpeter, Borax und Kochsalz reducirt und das so erhaltene Metall zur Entfernung der fremden Beimengungen mit gleichen Theilen Weinstein und Salpeter einerseits und Kochsalz andererseits zusammengeschmolzen. Letztere drei- bis viermal zu wiederholende Operation verursacht einen nicht unbeträchtlichen Verlust an Kupfer, den Mahony durch parallel laufende Kupferbestimmung auf nassem Wege mittelst titrirter Cyankaliumlösung ermittelte.

(1) Chem. News 25, 285. — (2) Chem. News 26, 243.

Analyse des Bleiglanzes.

A. B. Clark (1) prüfte die von Storer (2) vorgeschlagene Methode zum Probiren des Bleiglanzes (auf der Zersetzbarkeit des letzteren durch Salzsäure bei Gegenwart von Zink beruhend). Die Resultate waren der Methode ungünstig.

Nachweis von Wismuth.

Zur qualitativen Bestimmung des Wismuths erhitzt Kobell (3) die mit gleichen Theilen Jodkalium und Schwefelblumen gemengte Substanz vor dem Löthrohr; Spuren von Wismuth verrathen sich sofort durch einen intensiv scharlachroth gefärbten Beschlag von Wismuthjodid. B. Cornwall (4) benutzt dieses Verhalten, um Wismuth bei Gegewnart von Blei und Antimon nachzuweisen. Die mit Jodkalium und Schwefel gemengte Probe wird auf der Kohle vor dem Löthrohr erhitzt, wo bei Gegenwart von Wismuth ein charakteristischer schön rother Beschlag sich bildet. Ist die Menge des vorhandenen Wismuths so gering, daſs sie mittelst der Löthrohrprobe sich nicht nachweisen lieſs, so erhitzt man die Masse in einer an beiden Enden offenen Röhre, wo alsdann am untern Theil des gelben Bleisublimats ein deutlich wahrnehmbarer, Wismuth anzeigender rother Ring gebildet wird. Antimon in gröſserer Menge verdeckt durch das sich bildende weiſse Sublimat die Wismuthreaction. Cornwall entfernt in diesem Falle durch Behandeln der Metallsulfide vor dem Löthrohr den Ueberschuſs von Antimon, worauf alsdann die gepulverte Masse wie oben behandelt wird.

Titration des Uranoxyduls mit Chamäleon.

Von O. Follenius (5) wurde nachgewiesen, daſs die Titration salzs. Uranoxydullösungen denselben Fehlerquellen ausgesetzt ist, wie die des Eisenchlorürs unter gleichen Umständen. Wohl aber erhält man richtige Resultate, wenn

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. **20**, 291. — (2) Jahresber. f. 1870, 1009. — (3) Dingl. pol. J. **203**, 242; Zeitschr. anal. Chem. 1872, 311. — (4) Am. Chemist **2**, 324; Chem. News **26**, 150. — (5) Zeitschr. anal. Chem. 1872, 179.

man ein bestimmtes Volum der salzsauren verdünnten Lösung mit Chamäleon titrirt, ein gleiches Volum hinzugiebt, wieder titrirt und dieses so lange fortsetzt, bis der Chamäleonverbrauch constant bleibt.

Vanadium im Trapp.

R. Apjohn (1) hat in dem Trapp verschiedener Gegenden bestimmbare Mengen von Vanadium entdeckt.

Bestimmung des Quecksilbers in seinen Erzen.

A. Eschka (2) beschreibt ein Verfahren, den Quecksilbergehalt von Erzen jeder Gattung (Zinnober, Fahlerze u. s. w.) zu bestimmen. Dasselbe gründet sich auf die Zersetzbarkeit der Quecksilbererze durch metallisches Eisen bei höherer Temperatur und auf die Absorption des verflüchtigten Quecksilbers durch metallisches Gold. Die fein zerriebene Substanz wird mit ihrem halben Gewicht reiner Eisenfeile gemengt und in dünner Lage bedeckt in einen Porcellantiegel gebracht, auf den ein gut schließender, concaver, vorher tarirter Golddeckel gesetzt wird. Die Höhlung des Deckels wird mit destillirtem Wasser angefüllt und der Tiegel 10 Minuten erhitzt, hierauf der an der convexen Seite des Golddeckels befindliche Quecksilberspiegel mit Alkohol abgespült, der Deckel im Wasserbade getrocknet und gewogen. Die Differenz beider Wägungen giebt die vorhandene Menge Quecksilber.

Prüfung der Pyrite auf Gold.

J. M. Merrick (3) schlägt folgendes Verfahren ein, um in den Pyriten einen Gehalt an Gold zu entdecken. Ein Theil der fein gepulverten und gesiebten Substanz wird mit reichlich zwei Theilen feinen Marmorpulvers gemischt und das wieder gesiebte Gemenge in einem bedeckten hessischen Tiegel anfangs gelinde, später stärker unter wiederholtem Umrühren erhitzt. Nach Verlauf von etwa 1½ Stunden hört die Entwicklung der Kohlensäure plötzlich auf und die vorher leicht bewegliche Masse wird schwer

(1) Chem. News **26**, 183. — (2) Dingl. pol. J. **204**, 47; Zeitschr. anal. Chem. 1872, 344. — (3) Chem. News **26**, 63 u. 142.

und sinkt zu Boden. In diesem Stadium mufs dieselbe ungefähr $^1/_2$ Stunde ohne jede längere Unterbrechung gerührt werden, um ein Zusammenbacken zu verhindern. Giebt eine mit einem eisernen Löffel herausgenommene Probe keinen merkbaren Schwefelgeruch mehr, so wird der ganze Inhalt des Tiegels in eine halb mit Wasser gefüllte hölzerne Bütte geschüttet; das auf dem Boden in feinvertheilter Form abgelagerte Pulver wird nach dem Abgiefsen des Wassers getrocknet und in einem Porcellanmörser durch anhaltendes Zusammenreiben mit Quecksilber veramalgamirt. Die Masse mufs hierbei so fein zerrieben werden, dafs das in Wasser gebrachte Pulver einige Augenblicke darin frei schwimmt. Durch ein einfaches Schlämmverfahren wird das Amalgam von den specifisch leichteren Bestandtheilen getrennt. Durch Erhitzen in einem Porcellantiegel wird das Quecksilber sublimirt und das zurückbleibende Gold durch Schmelzen mit wenig Borax und Salpeter rein erhalten.

Prüfung der Pyrite auf Gold.

Erkennung und Bestimmung organischer Substanzen. Elementaranalyse; Bestimmung der Haloïde.

Bei Jodbestimmungen nach Carius erhielt E. Linnemann (1) oft bis zu 1 Proc. Jod zu wenig, während Chlor- und Brombestimmungen im Durchschnitte bessere Resultate gaben. Den Grund dieser Unregelmäfsigkeit glaubt Linnemann in der Löslichkeit von Jodsilber in überschüssiger Salpetersäure und salpeters. Silber suchen zu müssen. Er empfiehlt deshalb folgendes Verhältnifs der Agentien (bei Jodüren) zu wählen : 0·5 bis 0·8 g Substanz, $1^{1}/_{2}$ Molekül salpeters. Silber, 2 cbcm Wasser und 2 cbcm Salpetersäure von 1·29 sp. Gew. — Ueber eine andere Fehlerquelle bei Haloïdbestimmungen vgl. Jahresber. für 1871, 944.

Stickstoffbestimmung.

Märker (2) findet, entgegen den Angaben Nowak's (3), dafs die Fehler bei der Stickstoffbestimmung von Kleber und Fleisch nach der Will-Varrentrapp'schen Methode nicht bedeutend sind, wenn man sorgfältig und mit magnesiafreiem Natronkalk arbeitet. W. Gibbs (4) macht, wie früher schon Frankland (5), von der Sprengel'schen Quecksilberluftpumpe bei Stickstoffbestimmungen Gebrauch.

W. Johnson (6) gebraucht bei der Will-Varrentrapp'schen Stickstoffbestimmung statt des Natronkalkes eine Mischung von kohlens. Natron und gelöschtem Kalk.

L. Kefsler (7) bemängelt die Will-Varrentrapp'sche Methode der Stickstoffbestimmung; Seine eigene Methode, die den Stickstoff im elementaren Zustande durch Verbrennen mit Kupferoxyd nach bekannter Weise bestimmt, bringt aufser der Anwendung einer unter Wasser fungirender Kautschuktasche nichts wesentlich Neues. (Vgl. auch S. 830.)

Bestimmung des Schwefels in organischen Verbindungen.

W. G. Mixter (8) bestimmt den Schwefel in Kohle und organischen Verbindungen durch Verbrennung der Substanz

(1) Ann. Chem. Pharm. **160**, 205; Zeitschr. anal. Chem. 1872, 325. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1872, 325. — (3) Jahresber. f. 1871, 847 u. 944. — (4) Zeitschr. anal. Chem. 1872, 206. — (5) Vgl. Zeitschr. anal. Chem. 1869, 489; Jahresber. f. 1869, 988. — (6) Am. Chemist **2**, 161. — (7) Monit. scientif. [2] **2**, 343; im Ausz. Zeitschr. anal. Chem. 1872, 445. — (8) Sill. Am. J. [3] **4**, 90.

in einer abgeschlossenen Sauerstoffatmosphäre, was durch folgende Construction des Apparats ermöglicht wird. In eine mit Sauerstoff gefüllte Flasche von etwa 10 l Capacität paſst ein dreifach durchbohrter Kork. In der einen Durchbohrung steht senkrecht, umgeben von einem kühlenden Wassermantel, eine s. g. Verdichtungsröhre, die mit der im stumpfen Winkel gebogenen Verbrennungsröhre verbunden ist. Von dieser ist das andere Ende gleichfalls mit der Flasche indirect verbunden durch eine in die zweite Durchbohrung mündende Röhre. Die dritte Durchbohrung der Flasche trägt eine Sicherheitsröhre, die die bei der Verbrennung stattfindenden Volumverminderungen mit Hülfe eindringender atmosphärischer Luft corrigirt. Man bringt nun in den niedriger liegenden Theil der Verbrennungsröhre die in einem Platinschiffchen befindliche Substanz (1) und erhitzt hierauf den höher stehenden Theil der Röhre mit der Gasflamme. Durch den hierdurch bewirkten aufsteigenden Luftstrom wird ein nachdringender regelmäſsiger Strom von Sauerstoff über die Substanz geleitet. Die in der Verdichtungsröhre gekühlten Verbrennungsproducte sammeln sich an dem Boden der Flasche, wo sich zur vollständigen Oxydation etwas Bromwasser befindet. Nach längerem Stehen wird in der so erhaltenen Flüssigkeit die Schwefelsäure als Barytsalz bestimmt. Ausführliche Beschreibung der Operation und des Apparats wolle man aus der Originalabhandlung ersehen.

Bestimmung des Schwefels in organischen Verbindungen.

Oudemans (2) macht von den S. 757 erwähnten Ergebnissen Gebrauch zur Bestimmung eines im käuflichen Chloroform vorkommenden Alkoholgehalts.

Bestimmung eines Alkoholgehalts des Chloroforms.

M. C. Lea (3) hat sich mit der Prüfung einer Methode befaſst, die einen Gehalt des Methylalkohols an Aethylalkohol

Bestimmung von Aethylalkohol im Methylalkohol.

(1) Flüssigkeiten verbrennt man in eigenen Capillarröhrchen, an deren offenem Ende stets im Glühen zu haltender Platinschwamm zur Unterstützung der Oxydation sich befindet. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1872, 409. — (3) Sill. Am. J. [3] 3, 365.

durch die Schmelzpunktbestimmung des Methyloxalats ermitteln will; der Schmelzpunkt sinke annähernd proportional dem wachsenden Gehalt an Aethylalkohol. Lea erklärt jedoch die Methode für unbrauchbar.

Fuselöl im Weingeist.

Zur Prüfung des Weingeistes auf Fuselöl schüttelt man, nach Bouvier (1), die mit einigen Stückchen Jodkalium versetzte Flüssigkeit, worauf bei Gegenwart von $^1/_2$ oder 1 Proc. Fuselöl eine deutliche hellgelbe, von theilweiser Zersetzung des Jodkaliums herrührende Farbe sich zeigt.

Analyse von Aethern.

J. A. Wanklyn (2) bespricht die neueren Methoden zur Bestimmung von Aethern. 1) Verseifung der Aether mit wässeriger Barytlösung oder alkoholischer Kalilösung durch Digestion im Wasserbade und Bestimmung des im Destillate der verdünnten Flüssigkeit sich findenden, aus dem Aether abstammenden Alkohols. 2) Behandeln der (Glycerin-) Aether mit rauchender Jodwasserstoffsäure unter Bildung von Isopropyljodid. Anläfslich der Veröffentlichung dieser Notiz von Wanklyn hat sich zwischen diesem und A. Dupré (3) ein längerer unwesentlicher Federkrieg abgespielt.

Verunreinigungen des Aethers.

R. Böttger (4) hat ein einfaches Verfahren, einen Wasser- und Alkoholgehalt im Aether zu entdecken. Wasser verräth sich durch die milchige Trübung, wenn gleiche Volume von reinem Schwefelkohlenstoff und Aether geschüttelt werden; Alkohol durch die nach etwa 24 Stunden schwach gelb gefärbte Flüssigkeit, wenn man festes Kalihydrat mit etwas Aether übergiefst.

Verfälschung des Bienenwachses.

E. Donath (5) giebt eine Zusammenstellung der gebräuchlichsten Fälschungsmittel für Bienenwachs — Paraffin, Talg, Stearinsäure, japanesisches Wachs und Fichtenharz

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1872, 343. — (2) Chem. News 26, 134. — (3) Chem. News 26, 168, 178, 192 u. 239. — (4) Zeitschr. anal. Chem. 1872, 463; vgl. Jahresber. f. 1871, 885. — (5) Dingl. pol. J. 205, 131.

— sowie der uns zu Gebote stehenden Reactionen zur Nachweisung dieser Substanzen.

Bestimmung des Paraffins in Stearinkerzen.

M. Hock (1) schlägt folgendes Verfahren ein, um Paraffin neben Stearinsäure nachzuweisen und quantitativ zu bestimmen. Man führt etwa 5 g des Kerzenmaterials durch Behandeln mit warmer Kalilauge und Versetzen mit Kochsalz in Natronseife über, die beim Abscheiden das auf der Oberfläche gesammelte Paraffin mit in den Niederschlag zieht. Die Masse wird auf ein (später bei 40° zu trocknendes) Filter gebracht und durch fortgesetztes Waschen mit kaltem Wasser oder sehr verdünntem Alkohol Kochsalz und stearins. Natron entfernt. Der ätherische Auszug des Paraffins wird in einer gewogenen Porcellanschale auf dem Wasserbade vorsichtig eingedampft und gewogen.

Analysen von Seifen.

F. Jean (2) theilt ein Verfahren mit, das in den Harzseifen enthaltene Harz von den Fettsäuren zu trennen und zu bestimmen.

Reaction auf Carbolsäure.

P. C. Plugge (3) prüft auf Carbolsäure, indem Er die verdünnte Lösung mit salpetrige Säure enthaltendem salpeters. Quecksilberoxydul kocht. Die Flüssigkeit färbt sich intensiv roth und verbreitet den Geruch der salicyligen Säure. Kocht man letztere oder Salicylsäure mit dem erwähnten Reagens, so tritt gleichfalls eine Röthung ein. Versetzt man Tyrosin mit der Quecksilberlösung, so tritt beim Kochen eine röthliche Färbung ein, die jedoch viel schwächer ist als die mit der Hofmann'schen Reaction (4) hervorgebrachte. — E. Salkowski (5) erwähnt die bei der Lex'schen Ammoniak-Chlorkalk-Reaction (6) zu beobachtenden Vorsichtsmafsregeln.

(1) Dingl. pol. J. **202**, 318; Pharm. J. Trans. [3] **3**, 6; Zeitschr. anal. Chem. 1872, 229. — (2) Monit. scientif. [3] **2**, 524; Am. Chemist **3**, 164. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1872, 173; vgl. die Prüfungen auf Carbolsäure Jahresber. f. 1870, 588; f. 1871, 949 u. 951. — (4) Jahresber. f. 1858, 587; vgl. f. 1864, 740. — (5) Zeitschr. anal. Chem. 1872, 316. — (6) Jahresber. f. 1870, 588.

Prüfung des Bittermandelöls.

H. Hager (1) erkennt eine Verfälschung des Bittermandelöls (2) mit Weingeist, weingeisthaltigem Chloroform oder Nitrobenzol, indem Er 5 Tropfen des Oels mit 25 cbcm Wasser vermengt und nach dem Schütteln der mit dem Daumen verschlossenen Probirröhre, falls noch keine durchsichtige Lösung erfolgt ist, auf 40 bis 45° erwärmt. Ist nach abermaligem Schütteln das Wasser trübe oder lactescirend, so ist dasselbe mit einem der obigen Beimengungen verunreinigt. Reines, keine fremden flüchtigen Oele enthaltendes Bittermandelöl mufs mit concentrirter reiner Schwefelsäure ohne wesentliche Erhitzung eine klare rothe Lösung geben. — E. Bourgoin (3) versetzt auf Nitrobenzol zu prüfendes Bittermandelöl mit Kalilauge (1 Theil auf 2 Theile Oel). Gegenwart von Nitrobenzol verräth sich alsdann durch grüne Färbung der Mischung.

Trennung der beiden isomeren Toluidine.

A. Rosenstiehl (4) gründet eine volumetrische Bestimmung des Toluidins auf die Schwerlöslichkeit des sauren oxals. Salzes in alkoholfreiem Aether (5). Versetzt man ein Gemenge von Toluidin und Pseudotoluidin mit Oxalsäure, so wird obiges Salz zuerst gebildet und das Pseudotoluidin bleibt frei bis zu dem Augenblick, wo das Toluidin gänzlich gesättigt ist. Ein angewandter Ueberschufs von Oxalsäure läfst sich leicht ermitteln, wenn man die filtrirte Flüssigkeit mit titrirtem Toluidin versetzt. Das etwa gebildete oxals. Pseudotoluidin wird alsdann unter Bildung von saurem oxals. Toluidin und freiem Pseudotoluidin zersetzt.

Nachweis von Fuchsin.

Nach G. Romei (6) findet man eine Beimengung von Fuchsin zu festen Nahrungsmitteln (Conserven, Confi-

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1872, 228. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1870, 1046. — (3) Bull. soc. chim. [2] **17**, 243; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 293; Zeitschr. anal. Chem. 1872, 316. — (4) Zeitschr. Chem. 1871, 588; Dingl. pol. J. **204**, 326; Compt. rend. **75**, 249; Bull. soc. chim. [2] **17**, 4. — (5) Es ist löslich in 6660 Theilen alkoholfreien Aethers (bei 15°). — (6) Gazz. chim. ital. 1872, 81; Dingl. pol. J. **205**, 386; Zeitschr. anal. Chem. 1872, 176.

turen u. s. w.) oder zu Rothwein, indem man nach nöthigenfalls erfolgter Lösung in Wasser 4 bis 5 cbcm der Probe mit einer gleichen Quantität Amylalkohol schüttelt. Derselbe hat die Eigenschaft, das Fuchsin unter Rothfärbung zu lösen. Bei der Prüfung des Rothweines versetzt man denselben zuerst mit Bleiessig, wodurch die den (natürlichen) Wein färbenden Substanzen, die sonst gleichfalls von Amylalkohol gelöst würden, zuerst ausgefällt werden.

Bestimmung des Asparagins.

R. Sachsse (1) gründet eine quantitative Bestimmungsmethode des Asparagins auf die bekannte Thatsache, dafs Asparagin bei längerem Kochen mit Salzsäure in Asparaginsäure und Ammoniak zerlegt wird. Schüttelt man hierauf die zersetzte Lösung mit nach Knop's (2) Vorschrift frisch bereiteter bromirter Natronlauge, so entwickelt sich nur der Stickstoff des entstandenen Ammoniaks. Da hierbei je 14 Gewichtstheile Stickstoff 132 Gewichtstheilen wasserfreien Asparagins entsprechen, so wird jeder Versuchsfehler nahezu mit 10 multiplicirt; doch zeigen die mitgetheilten Beleganalysen befriedigende Resultate. Um das Asparagin aus Pflanzentheilen quantitativ zu extrahiren, kocht man mit einer Mischung gleicher Volumtheile Wasser und gewöhnlichen Alkohols $^1/_4$ Stunde am Rückflufskühler aus, versetzt hierauf noch heifs mit einigen Kubikcentimetern einer alkoholischen, mit der gleichen Menge Wassers verdünnten Quecksilberchloridlösung (3), filtrirt die tüchtig geschüttelte Flüssigkeit durch ein Faltenfilter und wäscht mit einer heifsen Mischung von Wasser und Alkohol, zuletzt mit kaltem Wasser aus, verdampft zur Trockne, löst in wenig Wasser, fällt das Quecksilber durch Schwefelwasserstoff, kocht das Filtrat am Rückflufskühler eine Stunde mit

(1) J. pr. Chem. [2] 6, 118. — (2) Jahresber. f. 1860, 631 und f. 1861, 835; vgl. auch „Prüfung von Guano“ Jahresber. f. 1857, 610. — (3) Der Zusatz von $HgCl_2$ bezweckt die Ausfällung der mit in Lösung gegangenen schleimartigen Proteïnstoffe.

Salzsäure und verfährt alsdann wie oben angegeben. Man hat sich vorher zu überzeugen, ob die betreffenden Pflanzentheile nicht aufserdem eine lösliche Substanz enthalten, welche beim Schütteln mit bromirter Lauge für sich Stickstoff entwickelt und alsdann den so gefundenen Stickstoff von der Gesammtmenge abzuziehen.

Reaction auf Sarkin.

Erwärmt man, nach H. Weidel (1), Sarkin mit frischem Chlorwasser und einer Spur Salpetersäure, bis die eingetretene Gasentwicklung nachläfst und setzt hierauf den durch Eindampfen auf dem Wasserbade erhaltenen Rückstand unter einer Glocke einer Ammoniakatmosphäre aus, so färbt sich derselbe dunkelrosenroth.

Caffeïn.

Thompson (2) benutzt zur Trennung des Caffeïns von anderen Beimengungen seine völlige Unlöslichkeit in concentrirtem kohlens. Kali. Aus dem Kaffeeauszug entfernt man Tannin durch Bleiessig, fällt aus dem vom Bleiüberschufs befreiten, durch Abdampfen concentrirten Filtrat das Caffeïn mit kohlens. Kali und läfst es aus der alkoholischen Auflösung krystallisiren. Zum Nachweis von Caffeïn leitet man das aus Salzsäure und chlors. Kali entwickelte Gasgemenge in die wässerige Lösung, die alsdann nach dem Verdunsten im Wasserbade einen blutrothen Rückstand hinterläfst, falls Caffeïn zugegen war. — E. Lieventhal (3) empfiehlt zum Nachweis des Theïns, den fein gepulverten Thee mit Chloroform kurz auszukochen, von dem so erhaltenen Filtrate das Chloroform abzudestilliren, den Destillationsrückstand mit Wasser auszukochen und den wässerigen Auszug zu verdampfen. R. Würthner (4) findet obige Methode für unzulässig.

Theïn.

Alkaloïde, Nachweis bei forensischen Untersuchungen.

J. Nowak (5) empfiehlt zur Aufsuchung der Alkaloïde für gerichtlich-chemische Zwecke die von ihm beobachtete Eigenschaft des Chloroforms, aus der wässerig-alkalischen

(1) Ann. Chem. Pharm. 158, 365; im Ausz. Zeitschr. anal. Chem. 1872, 96. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1872, 203. — (3) Russ. Zeitschr. Pharm. 11, 369. — (4) Daselbst 712. — (5) Dingl. pol. J. 206, 422.

Lösung sehr vieler Alkaloïde letztere aufzunehmen; der so erhaltenen Flüssigkeit kann durch Schütteln mit saurem Wasser wieder das Alkaloïd entzogen werden, während die fremdartigen fetten Beimengungen im Chloroform zurückbleiben.

Bestimmung einiger Alkaloïde.

O. Jenoffsky (1) theilt quantitative Bestimmungen einiger Alkaloïde (Emetin, Aconitin, Nicotin) mittelst Kaliumquecksilberjodids mit.

Verhalten einiger Alkaloïde und Glycoside.

Dragendorff (2) stellt die unterscheidenden Merkmale einiger Alkaloïde u. s. w. in einer Tabelle zusammen.

Gallens. Alkaloïde.

W. F. de l'Arbre (3) beschäftigte sich mit der Einwirkung der Galle und Gallensäuren auf Alkaloïde.

Opiumbasen. Nachweis von Narceïn.

M. Stein (4) prüft auf Narceïn, indem Er die zu untersuchende Lösung mit dem Doppeljodid von Zink und Kalium sowie mit wenig Jodlösung versetzt. Es tritt im Falle der Anwesenheit von Narceïn eine blaue Färbung ein. Jodzusatz allein ruft die Reaction auch hervor, jedoch versagt dieselbe, sowie ein geringer Jodüberschufs vorhanden ist.

Nachweis der Mekonsäure in Opiumpräparaten.

J. Brandberg (5) empfiehlt in einer Abhandlung über Erkennen von Morphin resp. Mekonsäure (6) in gewissen Opiumpräparaten zum Nachweis der Mekonsäure Schütteln der salzs. Lösung mit Aether; die Aetherschicht nimmt mit Eisenchlorid bei Anwesenheit von Mekonsäure die charakteristische, durch Goldchlorid nicht zerstörte rothe Färbung an.

Chinaalkaloïde.

J. E. de Vry (7) berichtet über Trennung und quantitative Bestimmung der Chinaalkaloïde.

Bestimmung der Chinaalkaloïde durch Pikrinsäure.

Von O. Medin (8) ist die Hager'sche (9) Methode der quantitativen Bestimmung der Chinaalkaloïde geprüft worden.

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. **21**, 548; Russ. Zeitschr. Pharm. **11**, 48 u. 74. — (2) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. **21**, 120. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1872, 440; aus Pharm. Centralb. 1872, 177. — (4) Pharm. J. Trans. [3] **3**, 850. — (5) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. **21**, 69. — (6) Jahresber. f. 1871, 825. — (7) Pharm. J. Trans. [3] **3**, 642; vgl. Jahresber. f. 1871, 958. — (8) N. Jahrb. Pharm. **37**, 25; Zeitschr. anal. Chem. 1872, 447. — (9) Jahresber. f. 1870, 1027.

Die durch Auskochen der pulverisirten Chinarinde mit stark saurem Wasser in Lösung gebrachten Alkaloïde werden durch Pikrinsäure im Ueberschufs gefällt und der hellgelbe Niederschlag in Wasserbadswärme getrocknet, wo er alsdann eine Verbindung zwischen 1 Aeq. Pikrinsäure und 1 Aeq. Alkaloïd vorstellt. Die Fällung durch Pikrinsäure ist eine fast vollständige zu nennen. Diese von Hager gemachten Angaben fand Medin im Wesentlichen bestätigt.

Reactionen des Chinins und Morphins.

F. A. Flückiger (1) bespricht die charakteristischen Farbenreactionen des Chinins und Morphins, sowie den Grad ihrer Empfindlichkeit. Nach Ihm tritt die grüne, auf Bildung von sog. Thalleiochin beruhende Färbung der Chininsalze am schönsten ein, wenn man das auf $^1/_{2000}$ Chinin verdünnte Chininsalz mit $^1/_{10}$ Volumen Chlorwasser, ohne zu schütteln, versetzt und nun einen Tropfen Ammoniak in die Flüssigkeit fallen läfst. Durch leichte Bewegung des Glases theilt sich die anfangs auf eine bestimmte Zone beschränkte prachtvoll grüne Farbe der ganzen Flüssigkeit mit. Ist die Chininsalzlösung bis auf $^1/_{5000}$ Chinin verdünnt, so tritt obige Reaction nicht mehr sicher ein. Wenn man statt des Chlorwassers Brom anwendet, dessen Dampf man in die ein Reagensrohr zu $^1/_5$ füllende Chininsalzlösung herabsinken läfst, bis die oberste Flüssigkeitsschichte eben gelblich gefärbt erscheint und nun einen Tropfen Ammoniak an der Wand des Rohres herabgiefst, so erhält man beim leichten Bewegen der Flüssigkeit eine ins Blaue übergehende grüne Färbung, die noch bei $^1/_{20000}$ Chinin wahrnehmbar ist. Werden Morphinsalze in der angegebenen Weise mit Chlorwasser und Ammoniak behandelt, so zeigt sich eine rothe, bald braun werdende Färbung der Flüssigkeit. Ueberschreitet die Verdünnung der Lö-

(1) Arch. Pharm. [3] 1, 111; N. Jahrb. Pharm. 37, 136; Zeitschr. anal. Chem. 1872, 317.

Reactionen des Chinins und Morphins.

sung $^1/_{1000}$ Morphin, so tritt die Reaction nicht mehr ein. Hat man demzufolge ein Gemenge von Chinin- und Morphinsalzen, so steht es in unserem Belieben, die Reaction des ersteren oder letzteren hervorzurufen. Verdünnt man mit wenig Wasser, so erhält man die dunkelbraune Färbung des Morphins, verdünnt man stärker (über $^1/_{1000}$ Morphin), so giebt Zusatz von Chlorwasser und Ammoniak die grüne Chininreaction. Sehr geringe Mengen Chinin lassen sich durch Anwendung der Fluorescenz (in sauren ungefärbten Flüssigkeiten) nachweisen (1). — P. Carles (2) benutzt zur Bestimmung des Chinins die Unlöslichkeit seines schwefels. Salzes in schwefels. Ammoniak. — C. Schacht (3) erklärt diese Methode für unbrauchbar, da eine grofse Menge von Chininsulfat in Lösung bleibe.

Nachweis von Chinoïdin.

Zur Erkennung des Chinoïdins in der Chinarinde versetzt man, nach Hager (4), den sauren filtrirten Chinaauszug (nach Neutralisation mit Ammoniak) mit einigen Tropfen *Phenolwasser* (5). Bei Gegenwart von Chinoïdin entsteht eine weifsliche dichte Trübung.

Reagens auf Strychnin.

B. Djurberg (6) hat Sonnenschein's (7) Reaction auf Strychnin (mit Ceroxyduloxyd) einer Prüfung unterzogen und die Angaben im Wesentlichen bestätigt.

Reaction auf Brucin.

Brucin läfst sich nach Hager (8) nachweisen, indem man die farblose, mit verdünnter Schwefelsäure und gepulvertem Braunstein behandelte Lösung unter häufigem Umschütteln einige Stunden stehen läfst. Bei Gegenwart von Brucin erhält man alsdann ein gelblich-rothes bis blutrothes Filtrat, in dem Pikrinsäure eine gelbe amorphe Fällung hervorbringt.

(1) Jahresber. f. 1862, 618 u. 619. — (2) Chem. News 26, 219. — (3) Arch. Pharm. [3] 1, 38. — (4) Zeitschr. anal. Chem. 1872, 348. — (5) Durch kräftiges Durchschütteln von 6 Th. reinen käuflichen Phenols mit 100 Th. Wasser und Filtration hergestellt. — (6) Chem. Centr. 1872, 153; Zeitschr. anal. Chem. 1872, 440. — (7) Jahresber. f. 1870, 1032. — (8) Zeitschr. anal. Chem. 1872, 201 aus Pharm. Centralh. 1871, 409.

Reactionen des Colchicins.

Hager (1) theilt einige Reactionen mit auf das in der Herbstzeitlose sich findende Colchicin. Nach Ihm bewirken Kaliumquecksilberjodid, Kaliumcadmiumjodid und Pikrinsäure starke weifslich-gelbe Niederschläge, sofern die Lösung sauer ist. Die mit Braunstein und Schwefelsäure geschüttelte Lösung giebt in einigen Stunden ein Filtrat von gesättigt gelber Farbe, welches mit Natriumphosphomolybdat einen gelben (im Ammonüberschufs zum Theil mit intensiv blauer Farbe löslichen) Niederschlag erzeugt. — Phenolwasser bewirkt in säurefreien Colchicumalkaloïdlösungen eine weifse Trübung.

Reactionen auf Solanin.

Nach Hager (2) geben Pikrinsäure und Gerbsäure in stark schwefels. Solaninlösungen einen gelben resp. weifsen Niederschlag.

Phosphine, Bestimmung des Phosphors.

A. W. Hofmann (3) fand bei Seinen Untersuchungen über die Phosphine, dafs die Methyl- und Aethylphosphine eine grofse Beständigkeit gegen Oxydationsmittel zeigen. Nach dem Behandeln derselben mit mäfsig concentrirter Salpetersäure in zugeschmolzener Röhre gab Magnesiamixtur oft gar keinen oder nur einen geringen Niederschlag. Es bilden sich in diesem Falle Phosphinsäuren, die aus der Phosphorsäure durch stufenweisen Ersatz der Hydroxyle durch CH_3 oder C_2H_5 abgeleitet werden können. Durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure und Schmelzen mit kohlens. Natron läfst sich leicht eine vollständige Oxydation erzielen.

Verhalten der Stärke zu Jod bei Gegenwart von Dextrin.

O. Knab (4) theilt Seine Untersuchungen mit über das Verhalten des Jods zur Stärke bei Gegenwart von Dextrin. Er constatirt, dafs die Stärke unter dem Einflusse des Dextrins in dieses allmälig übergeht, sowie dafs die Gegenwart von Weingeist diesen Procefs verzögert,

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1872, 202. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1872, 203. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 104; Berl. Acad. Ber. 1872, 96; Lond. R. Soc. Proc. **20**, 221; Chem. News **25**, 232, 245, 278. — (4) Chem. Centr. 1872, 492, 508.

ja sogar im Stande ist, schon gebildetes Dextrin rückwärts in Stärke überzuführen. Die Thatsache, dafs Dextrinlösung die blaue Jodstärkereaction theils mit theils ohne Farbennüancen aufhebt, schreibt Er nicht, wie Griefsmayer (1), der Existenz zweier Dextrine, sondern einer eigenthümlichen Modification der im Uebergangsstadium zu Dextrin begriffenen Stärke zu, die Er *Dextrinstärke* nennt. — Knab hat aufserdem verschiedene Biere untersucht und in ihnen einen constanten Gehalt an Stärke entdeckt. Die zur schwachen Syrupconsistenz verdampfte Flüssigkeit mit einer zur völligen Ausscheidung vom Dextrin unzureichenden Menge von Weingeist versetzt, gab eine nach längerem Stehen sich ausscheidende Masse, die in kaltem Wasser gelöst einen wesentlich aus Stärke bestehenden Rückstand hinterliefs, deren Menge durch Titriren mit Jod bis zur grünen Färbung sich bestimmen liefs. Der Procentgehalt des Bieres an Stärke ist abhängig von dem Gehalte der zur Bierbereitung verwandten Gerste an Eiweifskörpern, welche von dem Gerbstoff des Hopfens gefällt werden; ist der Eiweifsgehalt unzureichend, so wird zugleich auch die gelöste Stärke gefällt werden. Stärkegehalt des Biers.

Dragendorff (2) empfiehlt zum qualitativen Nachweis und der quantitativen Bestimmung des Inulins die gepulverte inulinhaltige (Wurzel-)Substanz mit Wasser auszukochen und die filtrirten concentrirten Auszüge mit dem dreifachen Volum Weingeist (von 85 bis 98 Proc. Tr.) zu fällen. Der nach 48 Stunden abfiltrirte Niederschlag wird durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure in Fruchtzucker übergeführt und letzterer mit der Fehling'schen Lösung bestimmt. Nachweis und Bestimmung des Inulins.

T. L. Patterson (3) beweist durch Versuche, dafs die Annahme, 1 Mol. Traubenzucker reducire 10 Mol. Eigenschaften der Fehling'schen Lösung.

(1) Jahresber. f. 1871, 789. — (2) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. 21, 116. — (3) Chem. News 25, 149; Am. Chemist 2, 134; Dingl. pol. J. 204, 402.

Eigenschaften der Fehling'schen Lösung.

Kupferoxyd, nicht richtig sei; es nimmt vielmehr das Oxydationsvermögen der Kupferlösung mit zunehmendem Alkaligehalt zu. Es ist eine bekannte Thatsache, dafs alte Kupferlösungen durch einen Zusatz von Natron wiederbelebt werden können; wird das Alkali in beträchtlichem Ueberschufs zugesetzt, so kann das Zerstörungsvermögen der Lösung für Traubenzucker so erhöht werden, dafs dasselbe viel stärker ist, als bei derselben Flüssigkeit in frisch bereitetem Zustande. Man darf deshalb alten Lösungen, die regenerirt werden sollen, nur so viel Natron zusetzen, als nöthig ist, um die Bildung eines Niederschlages beim Kochen zu verhindern. Hat man eine Fehling'sche Lösung längere Zeit aufbewahrt, so bemerkt man einen genrigen Widerstand beim Abnehmen des Korkes, indem durch allmälig vollständige Absorption des in der Luft der Flasche enthaltenen Sauerstoffs ein theilweises Vacuum entstanden ist. Wird die Fehling'sche Lösung mehrere Monate dem directen Sonnenlichte ausgesetzt, so tritt durch den Einflufs des Lichtes und des absorbirten Sauerstoffs eine fast vollständige Zersetzung ein. Es setzt sich ein reichlicher Niederschlag von Kupferoxydul ab; die Weinsäure spaltet sich in verschiedene Säuren (worunter Kohlensäure), deren Gesammtacidität beträchtlich gröfser ist, so dafs eine solche zersetzte Lösung neben Zuwachs an Kohlensäure Abnahme des Natronbetrages zeigt. Eine im Dunkeln aufbewahrte Lösung ergiebt zwar keine Zunahme an Kohlensäure, wohl aber einen Verlust an Alkalinität in Folge eines ähnlichen inneren Zersetzungsprocesses. Am besten bewahrt man die Fehling'sche Lösung in Flaschen von dunkelgrünem Glase auf, welche die aktinischen Lichtstrahlen ausschliefsen.

Reduction der Fehling'schen Lösung durch Rohrzucker.

Bezüglich der Reduction der Fehling'schen Lösung von weins. Kupferoxydkali durch Rohrzucker und des Einflusses derselben auf die Bestimmung des Traubenzuckers vgl. S. 783.

Auch L. Possoz (1) bemerkt, daſs Rohrzucker bei Ueberschuſs von Alkali die Fehling'sche Lösung reducirt. Er versetzt deshalb dieselbe mit doppelt-kohlens. Alkali oder leitet einen Strom Kohlensäure in die Lösung; die von dem stets gebildeten kohlens. Kupfer abfiltrirte, aus weins. Kupferoxydkali + kohlens. Alkali bestehende Flüssigkeit ist ohne Einwirkung auf Rohrzucker in Temperaturen zwischen 60 und 95°, während Invertzucker davon zersetzt wird.

Zuckerbestimmung mit Fehling'scher Lösung.

L. Brunner (2) räth, bei der Bestimmung eines Zuckergehaltes durch Fehling'sche Lösung mittelst Wägen des abgeschiedenen Kupferoxyduls auf einem bei 100° getrockneten Filter (3) die Controle durch Ueberführung des Oxyduls in Oxyd nicht zu unterlassen. Häufig wird nämlich durch das Hindurchfiltriren der stark alkalischen, sonst verdünnten Kupferlösung ein Theil des Filters durch die ablaufende Flüssigkeit gelöst und demzufolge der Zuckergehalt zu niedrig gefunden. — F. Weil (4) läſst zur Bestimmung des Traubenzuckers eine abgewogene Menge oder ein abgemessenes Volum desselben auf überschüssige Fehling'sche Lösung einwirken, deren mit Salzsäure angesäuerter Ueberschuſs alsdann nach der von Ihm (5) angegebenen volumetrischen Methode ermittelt wird.

Galläpfelgerbsäure.

J. Löwe (6) berichtet über Darstellung reiner Galläpfelgerbsäure.

Prüfung von Indigo.

Nach J. M. Merrick (7) wendet man zu dem Stellen der Chlorkalklösung für die Titration des Indigos statt des theuren reinen Indigos (8) zweckmäſsig eine Lösung von *Bengalblau* an, deren Verhältniſs zu reinem Indigo ermit-

(1) Compt. rend. **75**, 1886. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1872, 32. — (3) Fresenius, quant. Anal., 5. Aufl., S. 832. — (4) Zeitschr. anal. Chem. 1872, 284. — (5) Jahresber. f. 1871, 934. — (6) Zeitschr. anal. Chem. 1872, 365 bis 381. — (7) Chem. News **25**, 175. — (8) 1 g kostet etwa 1 Fr. 50 Cent.

telt wurde. Uebrigens ist eine schwache Chamäleonlösung fü die Prüfung des Indigos (sowie der Cochenille) dem Chlorkalk vorzuziehen. — J. Löwenthal (1) glaubt, dafs die Aschenbestimmung des Indigos sicherere Anhaltspunkte gebe, als die Oxydationsbestimmungen.

Prüfung der Cochenille.

J. M. Merrick (2) erfährt das Färbevermögen der verschiedenen Cochenillesorten, indem Er die fein gepulverte Probe längere Zeit mit kochendem Wasser behandelt und den filtrirten und erkalteten Auszug mit einer schwachen Chamäleonlösung so lange versetzt, bis die Farbe des Cochenilleextractes sich in lichtes Fleischroth verwandelt hat.

Spectrum einer Carminlösung.

Campani (3) erwähnt, dafs eine ammoniakalische Carminlösung im Spectrum dieselben Absorptionsbänder hervorrufe, wie wässerige Blutlösung. Wässerige Carminlösung zeigt die Bänder nicht, ebensowenig wässeriger oder ammoniakalischer Krappauszug.

Nachweis von Wasser in ätherischen Oelen.

G. Leuchs (4) weist Wasser in ätherischen Oelen nach, indem Er ihr mehrfaches Volum Petroleumäther zusetzt, worauf bei Anwesenheit von Wasser sofort eine Trübung von sich ausscheidenden Wassertröpfchen eintritt.

Citronenöl.

Schaik (5) giebt als eine Unterscheidung des geprefsten Citronenöles von dem destillirten an, dafs das gewöhnliche durch Pressen erhaltene mit Jod verpufft, während das destillirte diese Eigenschaft nicht hat. Auch nimmt das destillirte Oel durch concentrirte Schwefelsäure weit langsamer eine dunkle Farbe an, als das geprefste.

Verfälschung des Neroliöls.

H. R. Schramm (6) spricht über den Nachweis der Fälschungsmittel des Neroliöls.

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1872, 45. — (2) Dingl. pol. J. **203**, 399; Chem. News **25**, 27; im Ausz. Zeitschr. anal. Chem. 1872, 230. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 287; Zeitschr. anal. Chem. 1872, 440; vgl. Hoppe-Seyler, Lehrbuch der zoochem. Analyse 1870, 402. — (4) J. pr. Chem. [2] **6**, 159; Dingl. pol. J. **206**, 422. — (5) Dingl. pol. J. **206**, 503; Zeitschr. anal. Chem. 1872, 464. — (6) Zeitschr. anal. Chem. 1872, 233.

Nach Grund (1) ist die Beobachtung des Gefrierpunktes zur Beurtheilung des Rosenöles nicht ausreichend, da häufig Alkohol zugesetzt wird, um den Gefrierpunkt auf Kosten des Geruches zu erhöhen.

Prüfung des Rosenöls.

Um Schwefelkohlenstoff im ätherischen Senföle nachzuweisen, setzt E. Luck (2) etwa 1 cbcm des Oeles in einem einfachen dazu construirten Apparate kurze Zeit der Temperatur des siedenden Wassers aus, behandelt das Destillat mit einer Lösung von Aetzkali in absolutem Alkohol und versetzt nach dem Ansäuern mit Essigsäure mit schwefels. Kupfer. Bei Vorhandensein von Schwefelkohlenstoff entsteht ein citrongelber Niederschlag von xanthogens. Kupferoxydul.

Schwefelkohlenstoff im ätherischen Senföle.

G. Gläfsner (3) theilt eine Tabelle mit über Nachweis und Prüfung fetter Oele.

Prüfung der fetten Oele.

H. Ludwig (4) giebt in einer längeren Abhandlung eine Zusammenstellung des über die Prüfung der fetten Oele bis jetzt Bekannten.

Zur Bestimmung des Säuregehaltes (Oelsäure u. s. w.) der fetten Oele benutzt M. Burstyn (5) die Löslichkeit dieser Säuren in Alkohol, der auf die fetten Oele fast keine Wirkung ausübt.

Säuregehalt der fetten Oele.

Ein nicht näher bezeichneter Artikel (6) des „American Chemist" handelt über die Verfälschung der Oele und die Mittel zur Entdeckung derselben.

Verfälschung von Oelen.

Zur Prüfung der Butter auf Verfälschungen benutzt Hoorn (7) Petroleumäther (0·69 spec. Gew. und 80 bis 110° Siedepunkt), mit welchem die zum Schmelzen gebrachte Butter in einer Glasröhre (die im untern Drittel

Verfälschung der Butter.

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1872, 348. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1872, 410. — (3) Arch. Pharm. [2] 149, 201; im Ausz. Zeitschr. anal. Chem. 1872, 347. — (4) Russ. Zeitschr. Pharm. 11, 489 u. 523; Arch. Pharm. [3] 1, 1; N. Rep. Pharm. 21, 463; im Ausz. Zeitschr. anal. Chem. 1872, 458. — (5) Zeitschr. anal. Chem. 1872, 283. — (6) Am. Chemist 2, 428. — (7) Zeitschr. anal. Chem. 1872, 384.

verengt ist) geschüttelt wird. Die Verunreinigungen finden sich alsdann im untern Theile der Röhre, an welchem ihre Menge abgelesen werden kann, während im Aether alle Fettstoffe gelöst sind.

Perubalsam.

Zur Prüfung des Perubalsams wird 1 g desselben nach E. Schwabe (1) mit 4 bis 5 Tropfen reiner concentrirter Schwefelsäure zusammengerieben. Man erkennt an der salbenartig schmierigen Masse, dafs der Balsam mit Ricinusöl oder Copaivabalsam verfälscht ist.

Cichorienkaffee gefälscht mit Torf.

Th. Swartz (2) giebt eine Anleitung, eine Beimengung von Torf in Cichorienkaffee zu erkennen. Wir theilen davon Folgendes mit. Etwa 10 bis 20 g getrocknete Cichorie wird mit Chloroform in der Wärme erschöpft. Wiegt der abgedunstete und bei 100° getrocknete Auszug mehr als 1 Proc. der in Arbeit genommenen Cichorie, so darf man auf die Anwesenheit von Torf schliefsen. Um diesen vom Oele zu trennen, erhitzt man den Rückstand mit einem Gemisch von Alkohol und Aether; beim Erkalten setzt sich das Bitumen ab, das beim Verbrennen auf Platinblech den Torfgeruch erkennen läfst.

Analyse der Getreidesorten.

W. Pillitz (3) liefert Beiträge zur Analyse der Getreidesorten und deren Mehle.

Untersuchung von Roggenmehl.

C. Sommer (4) veröffentlicht Untersuchungen von Roggenmehl auf fremde Bestandtheile, besonders auf Gerstenmehl.

Verdauungsfermente.

V. Paschutin (5) berichtet über Trennung der Verdauungsfermente (spec. der in der Darmschleimhaut der Hunde enthaltenen Fermente) mittelst Filtration durch Thonzellen.

Eiweifsbestimmungen.

P. Liborius (6) hat die gebräuchlichsten Methoden zur Bestimmung des Albumins geprüft. Fällung mit Alko-

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1872, 349. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1872, 232. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1872, 46 bis 63. — (4) Arch. Pharm. [2] 149, 1. — (5) Zeitschr. anal. Chem. 1872, 464, aus Centr. f. med. Wissensch. 1872, 97. — (6) Zeitschr. anal. Chem. 1872, 447.

hol giebt nach Ihm die genauesten Resultate. Das reine Serumalbumin, ferner Caseïn der Milch sowie Hühneralbumin scheinen mit dem Tannin eine Verbindung nach festen Verhältnissen einzugehen. Bei diesen Eiweifsstoffen kann durch Titriren mit Tanninlösung der Albumingehalt nahezu richtig bestimmt werden.

Bestimmung von Albumin.

De Coninck (1) hat das von M. Ziegler angegebene Verfahren zur Bestimmung des Werthes der Albuminsorten geprüft. Es wird nach dieser Methode das Albumin durch kochende Alaunlösung zum Gerinnen gebracht. Kochendes Wasser allein kann deswegen nicht angewandt werden, weil dasselbe das Blutalbumin zu so feinen Theilen coagulirt, dafs das Filtriren fast unmöglich ist, und weil dasselbe mit gewissen, etwas alkalischen Albuminsorten überhaupt kein Coagulum hervorbringt. de Coninck fand, dafs von den nicht coagulirbaren löslichen Stoffen, welche in dem Albumin enthalten sein können, hauptsächlich Gummi die Richtigkeit der Resultate insofern alterirt, als es einen Theil des Albumins am Gerinnen hindert. Er kommt zu dem Schlusse, dafs das Ziegler'sche Verfahren zwar nicht den absoluten Gehalt an Albumin, jedoch den relativen Werth verschiedener Albuminsorten (für den Zeugdruck) ergiebt.

Eiweifsbestimmung im Harn.

Schmidt (2) hält die quantitative Eiweifsbestimmung im Harn durch Messen des geronnenen Albumins in graduirten Röhren wegen Contraction des Niederschlages nach längerem Stehen für völlig unbrauchbar.

Säurebestimmung im Rothwein.

F. Schwackhöfer (3) führt die Säurebestimmung im Rothwein in der Art aus, dafs Er den mit (nach der Gottlieb'schen Methode bereiteter) Lackmustinctur versetzten Wein mit Aetzbarytlösung übersättigt und mit Schwefelsäure zurücktitrirt. Ist man dem Sättigungspunkte

(1) Dingl. pol. J. **205**, 454. — (2) N. Jahrb. Pharm. **37**, 144. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1872, 331.

nahe, so erzeugt jeder einfallende Tropfen Schwefelsäure eine rothe Zone. Die Methode kann auch bei Titrirungen des rohen Holzessigs und anderer dunkelgefärbter Flüssigkeiten angewandt werden. Zur Titrirung werden je 10 cbcm Rothwein verwandt; 1 cbcm Barytlösung = 0·009852 g Weinsäure (Aeq. = 75); 1 cbcm Schwefelsäure = 16 cbcm Barytlösung.

Verfälschung des Traubenweines.

Nach Hager (1) ist Tuchschmid's (2) auf einer Bestimmung des Kalkgehaltes beruhendes Verfahren, eine Beimengung von Obstwein zu Traubenwein zu erkennen, nicht wohl anzuwenden, da der Gehalt an Calciumcarbonat in beiden Weinen ein sehr wechselnder ist. — F. F. Mayer (3) spricht über die Unterscheidung von Trauben- und Obstwein. — Die von Fantoggini und Cottini (4) zum Nachweis künstlich gefärbten Rothweines an toskanischen Weinen erprobte Reaction (Entfärbung durch Salpetersäure) ist nach F. Sestini (5) auf andere von Ihm untersuchte Weine nicht anzuwenden, da sie im unverfälschten Zustande ebenfalls entfärbt wurden.

Nachweis von Zuckercouleur im Biere.

Eine Beimischung von Zuckercouleur (gebranntem Zucker) zu Bier entdeckt man, nach R. Schuster (6), durch Schütteln des Bieres mit Tanninlösung, wodurch gewöhnliches Bier entfärbt wird, was bei dem mit Zuckercouleur künstlich gedunkelten Biere nicht der Fall ist.

Nachweis des Pikrotoxins im Biere.

Von Ch. Blas (7) liegt eine interessante Abhandlung vor über die Ermittelung des Pikrotoxins, des giftigen Bestandtheiles der Kokkelskörner, im Biere. Seine Methode basirt auf der Unlöslichkeit des Pikrotoxins in Aether, sofern freies Alkali zugegen ist, sowie auf der Löslichkeit desselben in Aether bei saurer Reaction der Flüssigkeit

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1872, 337. — (2) Jahresber. f. 1871, 967. — (3) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. 21, 392; vgl. Jahresber. f. 1871, 1087. — (4) Zeitschr. anal. Chem. 1871, 367. — (5) Zeitschr. anal. Chem. 1872, 232. — (6) Dingl. pol. J. 205, 388. — (7) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. 21, 584.

und in Weingeist. Man dampft 6 l Bier auf $^1/_3$ ab, um den Weingeist zu verjagen, versetzt mit Sodalösung bis zur alkalischen Reaction und schüttelt hierauf mit einem Zehntel des ganzen Volums Aether. Nach erfolgter Klärung wird die ätherische Lösung abgegossen und dieselbe Operation noch einmal wiederholt. Der hieraus erhaltene Aetherverdampfungsrückstand mufs, wenn das Bier mittelst Hopfen fabricirt wurde, stets bitter schmecken und enthält aufser Hopfenbitter, Harzen und Fetten auch die verschiedenen alkaloïdischen Substanzen, welche zur Verfälschung des Bieres dienen können. Das alkalisch reagirende Bier wird nun mit Essigsäure wieder sauer gemacht und neuerdings mit Aether geschüttelt. Der von diesem Aether verbleibende Verdunstungsrückstand enthält das Pikrotoxin und mufs bitter schmecken, falls letzteres zugegen ist (1). Man löst in Weingeist, filtrirt nach Zusatz von wenig Essigsäure und läfst das Filtrat auf Uhrgläsern verdunsten. Die ausgeschiedenen Krystalle von Pikrotoxin zeigen unter dem Mikroskope eine charakteristische, fächerähnliche oder garbenförmige Bildung. Da die chemischen Reactionen des Pikrotoxins nicht charakteristisch sind, hat Depaire die physiologische Reaction desselben auf Fische in Anwendung gebracht (2). Schmeckt das Bier nach der Behandlung im alkalischen und sauren Zustande mit Aether noch deutlich bitter (was man leicht wahrnehmen kann, nachdem man es zur Austreibung des anhängenden Aethers

Nachweis des Pikrotoxins im Biere.

(1) Der bittere Geschmack allein kann auch von einem Reste Hopfenbitter, welcher der ersten Behandlung mit Aether entgangen war, herrühren. Schmeckt der Rückstand nicht bitter, so ist sicher auf die Abwesenheit von Pikrotoxin zu schliefsen. — (2) Versetzt man $2^1/_2$ l Wasser mit mindestens 2 g Kokkelskörner als Absud oder mit der Lösung von 0·01 g Pikrotoxin, so stirbt ein in diese Flüssigkeit gebrachter Fisch (von 200 bis 800 g Schwere) nach wenigen Stunden. Diese Reaction auf Pikrotoxin ist sehr zu empfehlen; um einen Erfolg zu haben, mufs man jedoch wenigstens 6 l Bier (das etwa obige Minimaldose enthalten kann) in Arbeit nehmen.

erhitzt hat), so hat man Grund anzunehmen, dafs im Biere Salicin, Quassiin, Menyanthin vorhanden sind. Man weist sie nach, indem man mit Bleiessig fällt und zu dem entbleieten und concentrirten Filtrate eine Lösung von Gerbsäure setzt. Ein dadurch entstandener Niederschlag enthält jene Bitterstoffe. Von Depaire (1) und von Kohler (2) sind ebenfalls Methoden zum Nachweis des Pikrotoxins im Biere angegeben worden.

Curcuma in gelbem Senf und Rhabarber.

Um Curcuma in gelbem Senf oder Rhabarber nachzuweisen, behandelt Maisch (3) das durch Schütteln mit absolutem Alkohol erhaltene Filtrat nach einander mit concentrirter Boraxlösung und Salzsäure. An den dabei eintretenden Farbenerscheinungen läfst sich die Gegenwart von Curcuma erkennen.

Rhodannatrium im Speichel.

Um die Rhodanverbindung im Speichel in auffälliger Weise nachzuweisen, zieht R. Böttger (4) einen Streifen schwedischen Filtrirpapiers durch zweitausendfach verdünnte Kupferlösung und imprägnirt das Papier nach dem Trocknen mit Guajactinctur. Die hierauf mit Speichel benetzte Stelle des Papiers bläut sich augenblicklich stark.

Gallenfarbstoffe.

F. Campbell (5) giebt eine Zusammenstellung der Oxydationsproducte der Gallenfarbstoffe und ihrer Absorptionsstreifen. — R. Maly (6) beschreibt die Eigenschaften

(1) Durch Versetzen des Bieres mit Kochsalz (auf jeden Liter 360 g) werden extractive und harzige Materien in bedeutender Menge niedergeschlagen. Man schüttelt alsdann mit Aether (da die Biere sauer reagiren bedarf es keines Säurezusatzes), wiederholt diese Operation noch zweimal, löst den Aetherverdampfungsrückstand in Weingeist unter Zusatz schwefelsäurehaltigen Wassers und Erwärmen auf dem Wasserbade. Aus dem Filtrate entzieht man das Pikrotoxin durch Schütteln mit Aether und prüft den Verdampfungsrückstand durch das Mikroskop und die Einwirkung auf Fische. Der ätherische erste Auszug enthält aufser Pikrotoxin noch harzige und fette Materien, die in saurem Wasser unlöslich sind. — (2) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. 21, 592. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1872, 348. — (4) Zeitschr. anal. Chem. 1872, 350. — (5) Zeitschr. anal. Chem. 1872, 351 aus Arch. Physiol. 4, 497. — (6) Zeitschr. anal. Chem. 1872, 442 aus Ber. d. Acad. d. Wissensch. Wien 1872, 39.

Seines durch Einwirkung von Natriumamalgam aus Bilirubin dargestellten Hydrobilirubins (1), welches mit Jaffé's(2) Harnfarbstoff, dem Urobilin, vollkommen identisch ist. Ebenfalls identisch mit letzterem ist das von Vanlair und Masius (3) im Darmcanal gefundene Stercobilin, wo es sich (wie bei der künstlichen Darstellung) durch Reduction des Bilirubins in Folge der hydrogenisirenden Wirkung des reichlichen Wasserstoffs der Darmgase bildet.

Spectroskopische Reaction der Gallenfarbstoffe.

Der Nachweis geringer Mengen Gallenfarbstoffe im Harn geschieht nach B. J. Stokvis (4) in der Weise, dafs der durch Bleizuckerlösung erhaltene Niederschlag aus etwa 300 cbcm Harn mit oxalsäurehaltigem Alkohol zersetzt wird. Die resultirende bräunlichgelbe Flüssigkeit zeigt, mit Chlorzink und Ammoniak versetzt, charakteristische Absorptionsstreifen. Stokvis hat die diese spectroskopische Reaction gebende Substanz aus Bilirubin und Biliverdin durch Ammoniak und Chlorzink dargestellt; sie ist keine Zinkverbindung der Gallenfarbstoffe, sondern ein Oxydationsproduct, das den Namen *Choloverdin* erhielt. Vgl. S. 838.

Reaction des Cholesterins.

Die Reaction des Cholesterins mit Schwefelsäure und Chloroform gelingt, nach E. Salkowski (5), am besten, wenn man einige Centigramme Cholesterin in etwa 2 cbcm Chloroform löst und nach Zusatz des gleichen Volums Schwefelsäure umschüttelt. Die Chloroformlösung färbt sich schnell blutroth, dann schön kirschroth bis purpurn; die Farbe hält sich tagelang unverändert. Die unter dem Chloroform stehende Schwefelsäure zeigt eine starke grüne Fluorescenz.

Bestimmung der Taurocholsäure.

Von E. Külz (6) liegen Bestimmungen des Schwefels,

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1872, 110 aus Centr. med. Wissensch. 1872, Nr. 54. — (2) Jahresber. f. 1869, 815. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1872, 120 aus Centr. med. Wissensch. 1871, 369. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 588; Zeitschr. anal. Chem. 1872, 465. — (5) Zeitschr. anal. Chem. 1872, 448 aus Arch. Physiol. 6, 207. — (6) Zeitschr. anal. Chem. 1872, 358.

Bestimmung der Taurocholsäure.

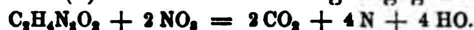
resp. der Taurocholsäure in der Galle vor. Die in flüssiger Form zu der Analyse verwandte Galle wurde im zugeschmolzenen Rohre 2 Stunden mit Salpetersäure von 1·5 spec. Gew. auf 250° erhitzt und in der mit concentrirter Salzsäure abgedampften Flüssigkeit nach Aufnahme mit Wasser der schwefels. Baryt bestimmt. Die Fehlergrenze schwankte zwischen 5 und 10 Proc. der Gesammtmenge des Schwefels; eine Differenz, die weniger durch die Methode selbst als durch die geringen zur Analyse verwandten Mengen Galle bedingt wird (1). Külz empfiehlt deshalb, die im Porcellanschiffchen getrocknete Galle zur Analyse zu verwenden. Zur Bestimmung der Taurocholsäure und Glycocholsäure schlägt Er folgenden Weg vor: 1) Bestimmung der festen Bestandtheile der Galle, 2) in einer bestimmten Quantität flüssiger Galle Ermittelung der gallens. Alkalien nach dem Verfahren von Hoppe, 3) in einer kleinen Portion der so erhaltenen gallens. Alkalien Bestimmung des Schwefelgehalts (wie oben). Hieraus ergiebt sich 4) der Gehalt an taurochols. und indirect an glycochols. Salz. Zur Controle bestimmt man den Schwefelgehalt in der getrockneten Galle.

Bestimmung des Harnstoffs.

N. Gréhant (2) bestimmt den Harnstoff in wässeriger Lösung, indem Er die Menge des von der Zersetzung des Harnstoffs durch das Millon'sche Reagens (3) herrührenden Stickstoffs dem Volum nach ermittelt. Das genannte Reagens erhält man durch Auflösen von 2 cbcm Quecksilber in 100 cbcm reiner Salpetersäure. Die Zersetzung des Harnstoffs ist dabei nach Gréhant (im Anschlufs an Liebig u. s. w.) folgende:

$$C_2H_4N_2O_2 + NO_3 + NO_5HO = 2\,CO_2 + 2\,N + NH_4O,\,NO_5 + HO.$$

Nach Andern (4) wäre die Gleichung dagegen diese:



$$C_2H_4N_2O_2 + 2\,NO_3 = 2\,CO_2 + 4\,N + 4\,HO.$$

(1) Eine Bestimmung der festen Bestandtheile der Ochsengalle, in welcher der Schwefel ermittelt wurde, ergab nur 6 bis 8 Proc. — (2) Compt. rend. 75, 143. — (3) Jahresber. f. 1849, 609 und f. 1850, 618. — (4) Hoppe-Seyler im Jahresber. d. Anatomie u. Physiologie von Virchow, 1871, S. 111.

O. Schultzen und M. Nencki (1) beschreiben eine zweckmäfsige Ausführung der quantitativen Harnstoffbestimmung nach Bunsen (2).

Harnstoffbestimmung in jodkaliumhaltigem Harn.

E. Salkowski (3) wirft die Frage auf, ob die Harnstoffbestimmung nach Liebig auch bei jodkaliumhaltigem Urin anwendbar sei? Er kommt zu dem Schlusse, dafs sich trotz des anfänglich gebildeten Quecksilberjodids eine zugleich jodkalium- und kochsalzhaltige Harnstofflösung mit Sicherheit titriren läfst. Nur ist die Endreaction schwieriger zu erkennen und tritt allgemein einige Zehntel Kubikcentimeter zu früh ein.

Bestimmung der Harnsäure.

H. Schwanert (4) hält Salkowski's Methode für zu umständlich; einfacher sei es, für je 100 cbcm der verbrauchten Flüssigkeit noch 0,0048 g zuzurechnen (Correction von Voit und Zabelin). Hierauf erwiedert Salkowski (5), Er habe den Werth für den nach Ausfällung durch Salzsäure gelöst bleibenden Theil der Harnsäure stets gröfser gefunden, als obiger Correctionsfactor ausdrücke. Die von Ihm vorgeschlagene Methode wünsche Er übrigens selbst bald durch eine bessere ersetzt zu sehen. — Salkowski (6) hat Seine Untersuchungen über die Bestimmung der Harnsäure fortgesetzt. Der beim Fällen der Harnsäure durch Salzsäure gelöst gebliebene Theil wird nach Ihm in eine Doppelverbindung der Harnsäure mit Silber und Magnesia übergeführt, der Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zersetzt und in dem mit Salzsäure stark angesäuerten Filtrate die Harnsäure durch mehrtägiges Stehenlassen abgeschieden.

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1872, 326 aus Zeitschr. f. Biologie 8, 189. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 989. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1872, 470 aus Arch. Physiol. 6, 214. — (4) Ann. Chem. Pharm. 163, 153; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 316; im Ausz. Zeitschr. anal. Chem. 1872, 356. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 410; Zeitschr. anal. Chem. 1872, 356. — (6) Zeitschr. anal. Chem. 1872, 234; vgl. Jahresber. f. 1871, 969.

Bestimmung der Harnsäure im diabetischen Harn.

E. Külz (1) verfuhr zur quantitativen Bestimmung der Harnsäure im diabetischen Harn auf folgende Weise : Der Harn wurde in einem bedeckten und in Eis stehendem Glasgefäfs gesammelt, zur Vermeidung jeder Gährung 1 bis 2 cbcm Kreosotwasser hinzugefügt und von dem Filtrate 1 l zur Analyse verwandt. Es wurde zunächst mit 80 cbcm Bleizuckerlösung versetzt und die rasch abfiltrirte Lösung alsdann mit concentrirtem essigs. Quecksilberoxyd behandelt. Nach 24stündigem Stehen wurde der Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt und nach wiederholtem Auskochen des Schwefelquecksilbers im auf $^1/_5$ eingeengten (nöthigenfalls nochmals filtrirten) Filtrate die Harnsäure mit concentrirter Salzsäure gefällt.

Nachweis von Gallensäure im Harn.

Taucht man, nach G. Strafsburg (2), ein Stück Filtrirpapier in mit etwas Rohrzucker versetzten, auf Gallensäuren zu prüfenden Harn und bringt, nachdem das Papier wieder trocken geworden, mittelst eines Glasstabes einen Tropfen reine concentrirte Schwefelsäure auf dasselbe, so entsteht eine schön violette Färbung, falls die gesuchten Säuren zugegen sind. Normaler Harn gab diese Reaction nicht. — Aus den Untersuchungen von Vogel (3) ergiebt sich, dafs Spuren von Gallensäuren in jedem normalen Urin sich finden.

Nachweis von Jodkalium im Harn.

C. Gianetti (4) hat die Empfindlichkeit einiger Reactionen zum Nachweis von Jodkalium im Urin geprüft. Es gelang Ihm, bei Anwendung von 0·000025 g Jodkalium in 5 cbcm Urin das Jod mittelst Bromwasser und Schwefelkohlenstoff nachzuweisen.

Ursprung des Indicans im Harn.

M. Jaffé (5) hat beobachtet, dafs nach subcutanen Injectionen von Indol constant sehr bedeutende Mengen

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1872, 357 aus Seiner Inaugural-Dissertation. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1872, 97 aus Arch. d. Physiol. 4, 461. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1872, 467 aus Tagbl. d. 45. Vers. deutsch. Naturf. in Leipzig Nr. 5, 75. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 731 (Corresp.); Zeitschr. anal. Chem. 1872, 470. — (5) Zeitschr.

von Indican im Urin auftreten. Da nach Kühne das Indol zu den Producten der Pancreasverdauung im Darmcanal gehört, so vermuthet Jaffé, daſs der Indicangehalt des Harns aus jener Quelle stammt, indem der geringere Theil des Indols resorbirt werde und unter Paarung mit einer zuckerartigen Substanz als Indican im Harn erscheine, während der gröſsere Theil mit den Fäces entleert werde, denen es den charakteristischen Indolgeruch verleihe. Dieser Auffassung entsprechend fand Jaffé in einem Falle, wo die Indolausscheidung mit den Excrementen (durch Abschnürung des Darms) verhindert war, verhältniſsmäſsig enorme Mengen Indican im Harn.

Nachweis des Indicans im Harn.

Nach B. J. Stokvis (1) läſst sich das Indican im Harn nachweisen, wenn die mit 2 Theilen unreiner Salpetersäure auf 60 bis 70° erwärmte Flüssigkeit mit Chloroform oder Aether geschüttelt wird. Beide Lösungsmittel färben sich dann violettblau und zeigen vor dem Spectroskop den charakteristischen Absorptionsstreifen des Indigblaus.

Bestimmung kleiner Zuckermengen im Harn.

J. Seegen (2) bestimmt kleine Mengen von Zucker im Harn, indem Er diesen durch thierische Kohle wiederholt filtrirt, bis die Lösung ganz farblos geworden, hierauf die thierische Kohle mit destillirtem Wasser auswäscht und das so erhaltene Waschwasser mit Fehling'scher Lösung prüft. Harnsäure, die ebenfalls die Fehling'sche Lösung reducirt, sowie die im Harn enthaltenen Farbstoffe, welche die Fällung des Kupferoxyduls verhindern, werden zugleich mit dem Zucker von der Kohle zurückgehalten, ohne aber wie letzterer durch das Auswaschen in Lösung zu gehen. Im normalen Harn lieſs sich mittelst dieser Operation kein Zucker nachweisen.

anal. Chem. 1872, 358 aus Centralbl. f. med. Wissensch. 1872, 2; vgl. Jahresber. f. 1871, 969. — (1) Zeitschr. anal. Chem. 1872, 112; vgl. Jahresber. f. 1871, 969. — (2) Chem. News 25, 272; vgl. Jahresber. f. 1871, 968.

Abscheidung der Carbolsäure aus Harn.

Zur Abscheidung der Carbolsäure aus dem Urin destillirt E. Salkowski (1) nach starkem Ansäuern mit Weinsäure zur Hälfte ab, schüttelt das Destillat mit dem mehrfachen Volum Aether, löst den durch Abdestilliren des Aethers erhaltenen Destillationsrückstand in Wasser, filtrirt und prüft das Filtrat mit der Lex'schen Reaction.

Kalibestimmung im Harn.

E. Salkowski (2) bestimmte das Kali im Urin als doppelt-weins. Salz. Der daraus berechnete Gehalt an Kali fiel jedoch gegen die aus dem Platinchloridsalz erhaltenen Zahlen stets zu hoch aus, obwohl man a priori wegen der gröfseren Löslichkeit des sauren weins. Kalis weniger hätte erwarten müssen. Es mufste also der aus dem Urin gefällte Weinstein noch Verunreinigungen (saures weins. Ammoniak u. s. w.) enthalten.

Blutfarbstoffe.

H. Struve (3) hat aus dem Blute zwei Farbstoffe gewonnen, deren nähere Beschreibung Er mittheilt.

Absorbirte Blutgase; Bestimmung von Hämaglobin.

Von N. Gréhant (4) liegen Untersuchungen vor über den Gehalt des arteriellen Blutes an Sauerstoff, sowie Bestimmungen des Hämaglobins mit Hülfe des dem Gewichte des Hämaglobins nahezu proportionalen Maximalvolumens von Sauerstoff, der vom Blut absorbirt werden kann; oder auch durch Sättigen des Blutes mit Kohlenoxyd.

Nachweis von Blut.

F. L. Sonnenschein (5) hat ein neues Reagens auf Blut (6) gefunden, das Er für gerichtliche Zwecke empfiehlt. Eine gesättigte Lösung eines wolframsauren (oder molybdänsauren) Alkali's mit Essigsäure angesäuert bewirkt in auch sehr verdünnten Auflösungen von Blut einen rothbraunen, beim Erwärmen in kleine Klümpchen sich zusammenballenden Niederschlag, der in Ammoniak und ätzenden Alkalien mit tiefrother Farbe gelöst wird; aus dieser Lö-

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1872, 359 aus Arch. d. Physiolgie **5**, 353. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1872, 474 aus Arch. Physiol. **6**, 209. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1872, 150. — (4) Compt. rend. **75**, 495; vgl. Jahresber. f. 1871, 853. — (5) Monit. scientif. [3] **2**, 850. — (6) Vgl. Jahresber. f. 1871, 969.

sung, die charakteristischen Dichroïsmus (roth-grün) zeigt, läfst sich der ursprüngliche Niederschlag durch Zusatz einer Säure wieder erhalten. — H. Struve (1) weist die Gegenwart von Blut nach durch die Bildung von gerbs. Hämatin (2). Der Niederschlag giebt beim Behandeln mit Salmiak und Eisessig die ausgezeichnetsten Häminkrystalle.

Bildung von Häminkrystallen.

Helwig (3) widerlegt die Angabe von Geuns und Gunning (4), dafs Jodkaliumlösung altes Blut zur Bildung von Häminkrystallen untauglich mache; es giebt nach Ihm kein Lösungsmittel, das die Bildung von Häminkrystallen mehr begünstigt, wie das oben genannte.

Milchanalyse.

A. Müller (5) extrahirt die Milchfette nicht durch Verdampfen der Milch, Zerreiben des Rückstandes u. s. w., sondern durch Zusatz von absolutem Alkohol und Aether auf kaltem Wege, wodurch Wasser und Milchfett in Lösung gehen, unter feinpulveriger Fällung von Caseïn, Milchzucker und Mineralbestandtheilen.

Frauenmilch.

A. Schukoffsky (6) berichtet über die Analyse der Frauenmilch.

Mikroskopische Milchprüfung.

Boussingault (7) hat das Verhalten von Milch, Buttermilch und abgerahmter Milch unter dem Mikroskop untersucht. Nach Ihm gelingt es leicht, auf diesem Wege zu erkennen, ob man abgerahmter Milch Buttermilch zugesetzt hat, um ihr das Aussehen normaler Milch zu geben.

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1872, 29. — (2) Erhalten durch Versetzen mit Ammoniak, dann mit Tanninlösung und Essigsäure bis zur sauren Reaction. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1872, 244. — (4) Jahresber. f. 1871, 970. — (5) Zeitschr. anal. Chem. 1872, 285; vgl. Jahresber. f. 1862, 633. — (6) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 75. — (7) Ann. chim. phys. [4] **25**, 382; im Ausz. Zeitschr. anal. Chem. 1872, 334.

Apparate. J. Parry (1) hat einen neuen Apparat zur *Gasanalyse* construirt. — C. Bender (2) beschreibt einen Apparat zum *Aufsammeln von Gasen*, welche aus Quellen oder Seen frei ausströmen. — E. v. Meyer (3) gebraucht einen neuen Apparat zum Sammeln der in Steinkohlen eingeschlossenen Gase. — V. Wartha (4) hat zwei neue *Gasentwickelungsapparate* construirt, wovon der eine einer Spritzflasche nachgebildet, der andere eine Modification des bekannten Kipp'schen Apparates ist. — A. Orlowski (5) beschreibt einen Apparat zur *Entwickelung von Chlor*. — W. M. Hutchings (6) beschreibt einen leicht herzustellenden *Entwickelungsapparat* für Schwefelwasserstoff u. s. w. — Neue oder modificirte *Büretten* werden beschrieben von E. Collens (7), M. Heriot und R. Biggs (8), Hercourt (9), sowie ohne Angabe der Erfinder (10). — R. Fresenius (11) beschreibt Kähler's Universal-(Büretten-)Halter. — J. Land (12) ersetzt das Blasrohr der gewöhnlichen Spritzflasche durch einen Kautschukballon, der mit der Hand gepreſst einen Wasserstrahl beliebiger Stärke aus dem Spritzrohre treibt. — E. Langen (13) construirte ein neues Aräometer, „*Wasserwage*,“ für das Absüſsen der Knochenkohlefilter in Zuckerfabriken. — W. H. Pile (14) beschreibt ein neues *Hydrometer*. — A. Schwarzer (15) beschreibt eine *Schnellwage* zur Bestimmung des Stärkegehaltes der Kartoffeln. — Von Jagno (16) ist eine neue

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1872, 187; Chem. News **24**, 282. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 843; Zeitschr. anal. Chem. 1872, 430. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1872, 188; J. pr. Chem. [2] **5**, 144; vgl. Jahresber. f. 1871, 258. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 561; Zeitschr. anal. Chem. 1872, 429. — (5) Zeitschr. anal. Chem. 1872, 38. — (6) Chem. News **26**, 67. — (7) Chem. News **26**, 203 u. 227. — (8) Chem. News **26**, 227. — (9) Chem. News **26**, 239. — (10) Chem. News **25**, 68; Zeitschr. anal. Chem. 1872, 304; ferner Chem. News **26**, 189. — (11) Zeitschr. anal. Chem. 1872, 190. — (12) Am. Chemist **3**, 221. — (13) Dingl. pol. J. **204**, 423. — (14) Chem. News **26**, 248. — (15) Dingl. pol. J. **203**, 67. — (16) Deutsch. ch. Ges. Ber.

Wasserluftpumpe von einfacher Construction und effectvoller Wirkung erfunden worden. — C. Christiansen (1) beschreibt eine neue *Wasserluftpumpe* von einfacher Construction. — L. Erkmann (2) bedient sich zum Filtriren einer gewöhnlichen *Ventilluftpumpe* und beschreibt die Zusammenstellung des Apparates. — J. Oster (3) benutzt zur *Beschleunigung des Filtrirens* die Druckverminderung, welche bei der Abkühlung eines hermetisch verschlossenen, mit Wasserdampf gefüllten Gefäfses entsteht. — H. Dahlen (4) giebt Beschreibung und Zeichnung einer *Asbestfiltration mit Hebervorrichtung;* mit Vortheil namentlich anzuwenden, um viel Flüssigkeit von wenig Niederschlag zu trennen, sowie um Präparate im Kohlensäure- oder Wasserstoffstrom zu filtriren. — E. Parrish (5) beschreibt einige *Apparate für pharmaceutische Zwecke.* — Meidinger (6) beschreibt eine von Ihm construirte *Eismaschine* zur Bereitung von Gefrorenem. — J. L. Smith (7) beschreibt eine Vorrichtung, um in den *Wasserbädern* ein constantes Niveau zu erhalten. — R. Fresenius (8) beschreibt die im Kolbe'schen Laboratorium zu Leipzig angewandten *Wasserbäder mit constantem Niveau.* — M. Burstyn (9) beschreibt ein *Wasserbad* mit selbstthätigem Zuge.— J. Löwe (10) hat einige Abänderungen an den bei der *Elementaranalyse* zur Verwendung kommenden Absorptionsapparaten u. s. w. getroffen. — O. Whitehouse (11) macht eine vorläufige Notiz über ein neues

Apparate.

1872, 328 (Corresp.); vgl. Ann. Chem. Pharm. **166**, 208; Phil. Mag. [4] **44**, 249; Pharm. J. Trans. [3] **3**, 486. — (1) Pogg. Ann. **146**, 155; Dingl. pol. J. **205**, 190. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1872, 37. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1872, 299 aus Pharm. Centralh. **12**, 422. — (4) Zeitschr. anal. Chem. 1872, 184. — (5) Pharm. J. Trans. [3] **2**, 681. — (6) Dingl. pol. J. **204**, 409. — (7) Am. Chemist **2**, 207; Ann. Chem. Pharm. **163**, 191; Zeitschr. anal. Chem. 1872, 305. — (8) Zeitschr. anal. Chem. 1872, 189. — (9) Zeitschr. anal. Chem. 1872, 175. — (10) Zeitschr. anal. Chem. 1872, 408. — (11) Zeitschr. anal. Chem. 1872, 192 aus Chem. News **25**, 123.

Apparate. *Hygrometer*, wobei die durch Wasseraufnahme einer Schicht conc. Schwefelsäure erzeugte Wärme mit dem Thermometer gemessen wird. — J. Myers (1) beschreibt einen *Regulator* für höher liegende Temperaturen, als der Siedepunkt des Quecksilbers beträgt. — Jeannel (2) hat einen *Thermoregulator* (nach dem Bunsen'schen Princip) construirt. — W. Casselmann (3) beschreibt eine in England aufgekommene Modification des Bunsen'schen Brenners, die s. g. *Schmiedelampe*. — E. Zettnow (4) empfiehlt zur schnellen *Austrocknung von Gefäßsen* das Ausspülen derselben mit Alkohol, hierauf mit Aether und Verjagung des letzteren durch Einblasen von Luft mittelst des Blasebalges. — E. Büchner (5) beschreibt einen Apparat zum *Trocknen der Niederschläge*. — A. C. Oudemans (6) beschreibt einen von Ihm benutzten *Trockenschrank* mit Glimmerwänden. — Mohr (7) hat an dem Pepys'schen Gasometer eine *Zinkpumpe* zum Heben des Wassers angebracht. — J. L. Smith (8) giebt Beschreibung und Zeichnung eines neuen *Filtrirgestelles*. — Eine neue Art *Filter* beschreiben Ch. R. C. Tichborne (9) und R. Rother (10). — G. Uzielli (11) empfiehlt als *Reisebarometer* eine Modification des bei der Hofmann'schen Dampfdichtebestimmung angewandten Rohres. — Timiräsef (12) bringt am Desaga'schen *Spectroskope* an Stelle des Fernrohrs ein Mikroskop an zum Zweck phytotomischer Untersuchungen. — H. Karsten (13) vermeidet

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 859. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1872, 192 aus Ann. chim. phys. [4] **25**, 386. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1872, 67 aus Polyt. Notizbl. **26**, 158. — (4) Pogg. Ann. **145**, 170. — (5) Zeitschr. anal. Chem. 1872, 395. — (6) Zeitschr. anal. Chem. 1872, 289. — (7) Zeitschr. anal. Chem. 1872, 169. — (8) Am. Chemist **2**, 244. — (9) Zeitschr. anal. Chem. 1872, 298. — (10) Pharm. J. Trans. [3] **3**, 466. — (11) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 1055 (Corresp.). — (12) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 328; Zeitschr. anal. Chem. 1872, 429. — (13) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 282; Dingl. pol. J. **204**, 281; vgl. Jahresber. f. 1870, 211 u. f. 1871, 869.

Kork und Kautschuk bei pflanzenphysiologischen Untersuchungen durch einen einfachen *Quecksilberverschlufs*. — P. Schönemann (1) beschreibt einen *Mefskeil* zur genauen Abmessung der Dicke eines Körpers. Apparate.

(1) Pogg. Ann. **146**, 612.



Technische Chemie.

Metalle, Legirungen. Metallurgisch-chemische Formeln.

Clem. Winkler (1) bespricht *die Stellung der modernen Chemie zur metallurgischen Praxis.* Er zeigt, daſs die neueren chemischen Formeln den ausschlieſslich mit anorganischer Chemie beschäftigten Technikern nicht genügen oder nicht verständlich sind und macht Vorschläge in Bezug auf eine Bezeichnungsweise der chemischen Verbindungen, welche gleichzeitig der dualistischen Auffassung der älteren Chemie und den neuen Atomtheorieen genügen soll. Einen Auszug läſst die Abhandlung nicht zu.

Gold.

Debray (2) machte eine Mittheilung über die Anwendung von Chlor bei hoher Temperatur zum *Feinen des Goldes.* Spuren von Blei lassen das Gold unter dem Prägstempel hart und brüchig werden; gerade bei solchem Metall hat das Feinen mit Chlor sehr gute Dienste geleistet. — E. Dumas (3) giebt eine durch Zeichnung unterstützte Beschreibung des Apparates, den F. B. Miller construirte zum *Feinen des Goldes* mit Chlor. Durch einige analytische Untersuchungen überzeugte sich Dumas von der Vortrefflichkeit der Miller'schen Methode.

(1) J. pr. Chem. [2] **5**, 116. — (2) Monit. scientif. [3] **2**, 367; vgl. Jahresber. f. 1870, 1071. — (3) Dingl. pol. J. **205**, 535.

Arnold Hague (1) schildert in einer ausführlichen Gold, Silber.
Abhandlung die chemischen Processe beim *Amalgamiren der Gold- und Silbererze in Washoe.* Die Erze enthalten vorzugsweise gediegenes Gold und Silber, silberhaltige Schwefelmetalle, Blende und Bleiglanz. Das Erz wird mit Kochsalz, Kupfervitriol, metallischem Eisen, Wasser und Quecksilber unter Mühlsteinen bei einer Temperatur von 185° F. behandelt. Dabei wird goldhaltiges Silberamalgam gebildet unter Verlauf folgender chemischer Processe. Kochsalz und Kupfervitriol bilden Kupferchlorid; das metallische Eisen giebt Veranlassung zur Bildung von Kupferchlorür; beide Chlorstufen des Kupfers verwandeln den Silbergehalt der Erze in Chlorsilber und zersetzen die Schwefelverbindungen von Zink und Blei; das Kupfersulfat steigert die Wirkung des Quecksilbers durch Bildung von kleinen Mengen von Kupferamalgam; Quecksilber und metallisches Eisen zersetzen die vorher entstandenen Chlorverbindungen des Silbers unter Bildung von Amalgam. Ein schön krystallisirtes Amalgam hatte die Zusammensetzung: 75·04 Proc. Quecksilber, 24·18 Silber und 0·77 Gold. — Fr. Claudet (2) veröffentlicht eine eingehende Beschreibung des von Ihm (3) und J. A. Phillips (4) schon früher kurz geschilderten Verfahrens zur *Extraction des Silbers aus kupferhaltigen Kiesen.*

A. Merget (5) hat sich durch directe Versuche an Quecksilber.
Thieren davon überzeugt, dafs pulverförmiger Schwefel kein *Schutzmittel gegen die schädlichen Einflüsse von Quecksilberdämpfen* auf den thierischen Organismus ist. Er schlägt jetzt die Anwendung von Chlor vor, welches das Quecksilber in Calomel verwandeln soll. Chlorkalk in die

(1) Am. Chemist **3**, 98. — (2) Compt. rend. **75**, 580; Monit. scientif. [3] **2**, 858; Ann. chim. phys. [4] **27**, 407; Dingl. pol. J. **206**, 80. — (3) Jahresber. f. 1870, 1075. — (4) Daselbst 1076. — (5) Ann. chim. phys. [4] **25**, 121; Dingl. pol. J. **204**, 51; vgl. Jahresber. f. 1871, 1127.

mit Quecksilberdämpfen inficirten Räume gestellt, beseitigt das Quecksilber sofort; ebenso sollten die Arbeiter in den Spiegelbelegereien ihre Hände stets mit chlorhaltigem Wasser waschen.

Rösten, Röstöfen. G. Küstel (1) bespricht die *Anwendung von Schwefel beim Rösten der Silbererze im Stetefeldt-Ofen* (2). Um beim Rösten schwefelarmer Erze hinreichende Mengen von Schwefelsäure in dem Ofen zu erzeugen zur Zersetzung von Kochsalz, war man durch Versuche auf der Freiberger Hütte dazu gekommen, calcinirten Eisenvitriol mit dem Röstgut in den Ofen zu bringen; Schwefel würde in den gewöhnlichen Röstöfen zu schell verbrennen ohne zu Schwefelsäurebildung Veranlassung zu geben. Ein wesentlicher Vorzug ist es, dafs man bei Stetefeldt's Ofen den billigeren Schwefel benutzen kann. Küstel empfiehlt den Schwefel aufserhalb des Ofens zu verbrennen und den glühenden im Ofenschachte frei herabfallenden Erzpartikelchen den Strom von schwefliger Säure entgegenzuführen. — Rob. Hasenclever (3) beschreibt einige Aenderungen, die Er an dem von Ihm und W. Helbig (4) construirten *Röstofen* vornahm. Um die Temperatur des Ofens zu erhöhen wurden die schräg liegenden Thonplatten mit Eisenplatten so bedeckt, dafs zwischen Thon und Eisen Raum blieb zum Circuliren von Feuerluft aus irgend einer Heizung. Leider verstopften sich die Heizkanäle zu rasch durch Flugasche und waren nicht zu reinigen, ohne den Betrieb des Röstofens zu unterbrechen. Deshalb legte Hasenclever die grofse Anzahl von schrägen Platten zu einer schiefen Ebene zusammen und liefs unter dieser die Heizluft circuliren, während auf derselben das Röstgut herabrutschte. Damit dieser schräge Thurm auf seiner ganzen Bodenfläche von einer dünnen Schicht des Erzes

(1) Dingl. pol. J. **203**, 221. — (2) Jahresber. f. 1870, 1075. — (3) Dingl. pol. J. **206**, 274. — (4) Jahresber. f. 1871, 981.

bedeckt würde, wurden in Entfernungen von 50 zu 50 cm verticale Scheidewände aufgestellt, welche oben an die Decke des Ofenkanales reichten, unten aber einige Centimeter von der Bodenfläche entfernt blieben. Hinter jeder Scheidewand sammelt sich das Erz an und wandert in dem Grade, als unten dem Ofen das geröstete Gut entzogen wird, von einer Abtheilung in die andere. Die Gase aus einem Muffelofen, in dem das Rösten des Erzes vollendet wird, treten in Zickzacklinie durch die von den verticalen Scheidewänden begrenzten Abtheilungen und verlassen, an schwefliger Säure reich, den Röstofen am oberen Ende.

G. Lunge (1) lieferte eine eingehende Beschreibung der Methoden, die auf den Bede Metal Works zu Jarrow angewandt werden zur *Gewinnung von Kupfer aus Kiesabbränden.* Die Kiesabbrände enthalten, wenn sie von den Schwefelsäurefabriken geliefert werden, immer noch eine hinreichende Menge von Schwefel, um die 2 bis 4 Proc. Kupfer in den Bränden zu beschäftigen. Die Abbrände werden zunächst unter Zusatz von Kochsalz so geröstet, dafs das Kupfer vollständig in Sulfat (und durch das Kochsalz unter Bildung von Natriumsulfat in Chlorid) verwandelt wird, während das Eisen als Oxyd in Wasser unlöslich bleibt. Gibb, der Director des genannten Werkes, hat einen mechanischen Röstofen construirt, der von Lunge deutlich geschildert wird, mit dem man das richtige Rösten mit so wenig Kochsalz durchführen kann, dafs das daraus gebildete Natriumsulfat rein genug ist, um zur Sodafabrikation benutzt zu werden. Die gerösteten Massen werden mit Wasser und Salzsäure (aus den aus den Röstöfen entweichenden Gasen condensirt) ausgelaugt, das Kupfer aus der Lösung gefällt durch Schwefelwasserstoff. Das Filtrat vom Schwefelkupfer wird zur Trockne verdampft, der Rückstand calcinirt, dann mit Kohle gemischt geglüht.

Kupfer aus Röst.-Rückständen.

(1) Dingl. pol. J. **204**, 288.

Kupfer aus Röst-Rückständen.

Diese Schmelze enthält nun das aus dem Natriumsulfat durch Reduction gebildete Schwefelnatrium. Die Schmelze wird in Wasser gelöst und in diese Lösung Kohlensäure geleitet. Unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff bildet sich Natriumcarbonat. Der Schwefelwasserstoff wird benutzt zur Fällung von Kupfer, die Sodalösung wird zur Trockne verdampft. Die citirte Originalabhandlung enthält viele genaue Beschreibungen von Apparaten und liefert zahlreiche analytische Belege, die hier aus Mangel an Raum nicht wiedergegeben werden können. — Monnier's (1) Methode der *Verarbeitung geschwefelter Kupfererze* besteht darin, dafs Er das Erz mit Soda gemischt röstet. Dabei bildet sich aufser Eisen- und Kupfersulfat auch saures Natriumsulfat. Bei Steigerung der Temperatur wirkt die freie Säure des letzteren auf noch nicht geröstete Schwefelmetalle ein. Die Temperatur wird so hoch getrieben, dafs das Eisensulfat zerstört wird. Darauf wird das Kupfersulfat mit Wasser gelöst und die Lösung zur Krystallisation verdampft. Etwa $^1/_5$ des Kupfervitriols krystallisirt nicht aus. Diese Mutterlauge wird zur Trockne gebracht und der Rückstand geglüht. Darauf kann das Natriumsalz fortgewaschen werden, Kupferoxyd bleibt zurück und wird auf Metall verschmolzen. — Arn. Schertel (2) führt die bei dem Kernrösten von kupferhaltigen Erzen beobachtete Thatsache, dafs der Kupfergehalt im Inneren der Stücke, das Silber aber auf der Oberfläche sich ansammelt, auf Adhäsionserscheinungen zurück. Er beobachtete, dafs das Schwefelkupfer in geschmolzenem Zustande zu Eisenoxyd sehr geringe Adhäsion besitzt, es ist dagegen durch Versuche festgestellt, dafs metallisches Silber bei hoher Temperatur eine sehr grofse Adhäsion an Eisenoxyd zeigt. Wenn sich nun bei der Kernröstung der Kies oberflächlich

(1) Engineering and Mining Journ. 1872, **14**, Nr. 8; Dingl. pol. J. **206**, 331. — (2) Dingl. pol. J. **206**, 284.

in Eisenoxyd verwandelt, so ist es leicht erklärlich, dafs das schmelzende Schwefelkupfer die stete Berührung mit dem noch nicht gerösteten Innern der Schwefelmetalle sucht, der Berührung mit dem Eisenoxyd ausweicht und sich so im Centrum des Stückes ansammelt, während das metallische Silber in entgegengesetzter Richtung wandert.

Messing. Webb (1) ersetzte die bisher übliche mechanische Methode der *Trennung von Eisen- und Messingabfällen* mit Hülfe eines Magneten, durch einen Schmelzprocefs. Eisen- und Messingabfälle schmilzt Er mit Messingschlacken, Kalk, Steinkohlenpulver und Eisenoxyd zusammen. Das Messing sammelt sich dann unter der Schlacke an.

Bronze. G. Montefiore-Levi und C. Künzel (2) weisen die Prioritätsansprüche von Ruolz und Fontenay (3) in Bezug auf die Erfindung der Phosphorbronze zurück. Sie erklären, Ihre früheren (4) Arbeiten ganz selbstständig durchgeführt zu haben und heute noch nichts von den Untersuchungen von Ruolz und Fontenay zu wissen.

Eisen, Roheisen, Stabeisen, Stahl. C. Rammelsberg (5) untersuchte zwei *krystallisirte Roheisensorten*. Das eine Roheisen war grau und stammte aus einer zerbrochenen Schienenwalze der Henrichshütte bei Hattingen an der Ruhr. Das Eisen bildete deutliche Aggregate von regulären Octaëdern, welche oberflächlich bunt angelaufen waren. Spec. Gew. 7·285. Gehalt an Kohlenstoff in Form von Graphit 1·121, an chemisch gebundenem Kohlenstoff 1·963, an Silicium 1·537, an Schwefel 0·113, an Phosphor 0·041 Proc. Verhältnifs der elektronegativen Bestandtheile zum Eisen 1 : 7·6. Das andere Roheisen war weifsstrahlig und stammte von der Freisenbrucher Hütte (Neu-Schottland). Dieses Eisen, bei einer Betriebsstörung langsam unter Schlacke erstarrt, zeigte

(1) Aus Engineering, August 1872, 95; Dingl. pol. J. **205**, 384. — (2) Compt. rend. **74**, 314. — (3) Compt. rend. **73**, 1468. — (4) Jahresber. f. 1871, 988. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 480; Dingl. pol. J. **204**, 479; vgl. Jahresber. f. 1868, 260.

Eisen, Roheisen, Stabeisen, Stahl. keine deutlichen Krystalle, sondern nur gestrickte Formen, die bei regulär krystallisirenden Körpern häufig vorkommen. Spec. Gew. 7·617. Gehalt an chemisch gebundenem Kohlenstoff 2·820, an Silicium 0·334, an Phosphor 0·086 Proc. Verhältnifs der elektronegativen Bestandtheile zum Eisen 1:7. — E. Riley (1) hielt einen sehr interessanten, durch viele analytische Angaben unterstützten Vortrag über die Fabrikation von Eisen und Stahl. Er besprach namentlich die Elemente, welche im Roheisen mit dem Eisen verbunden sind; Er suchte festzustellen, woher diese Körper in das Roheisen gelangen, zeigte, wie die Eigenschaften des Roheisens durch die fremden Körper bedingt seien und welchen Einflufs dieselben hätten auf die Verarbeitung des Roheisens zu Stabeisen und Stahl. Näher auf den Inhalt des Vortrages einzugehen ist ohne Mittheilung zu vieler Zahlen nicht möglich. — L. Gruner (2) macht auf die grofsen Vortheile aufmerksam, welche die Anwendung von *gebranntem Kalk als Zuschlag zu der Hochofenbeschickung* mit sich bringt. Er berechnet den Unterschied im Verbrauch an Brennmaterial bei Betrieb des Hochofens mit gebranntem und ungebranntem Kalk. Im letzteren Falle wird schon deshalb mehr Kohle verbrannt werden müssen, weil der Kohlenstoff im Hochofen nur zu Kohlenoxyd oxydirt wird, nicht, wie im Kalkofen, zu Kohlensäure; ferner wird wenigstens ein Theil der aus dem Kalkzuschlag ausgetriebenen Kohlensäure in Kohlenoxyd verwandelt, wieder auf Kosten des Brennmaterials. Natürlich ist es nothwendig, den Hochofen so zu betreiben, dafs der gebrannte Kalk keine Kohlensäure, kein Wasser wieder aufnehmen kann, es mufs also vollständig trockenes Brennmaterial, es müssen geröstete Erze Anwendung finden. Gruner empfiehlt zum Brennen von Kalk die Hoffmann-Licht'schen

(1) Chem. Soc. J. [2] **10**, 533; Am. Chemist **3**, 48 u. 88; Chem. News **25**, 222. — (2) Ann. min. 1871 [6] **20**, 325; Dingl. pol. J. **204**, 39.

Ringöfen. — J. Lowthian-Bell (1) stellte durch Analyse der Beschickung eines Hochofens sowie Untersuchung der Producte des Ofenbetriebes das Verhalten von *Phosphor und Schwefel im Hochofen* fest. Der Schwefel war in dem Erze als FeS_2 vorhanden, die Phosphorsäure war nicht an Eisen gebunden. Er fafst die Resultate so zusammen : Eisen, Roheisen, Stabeisen, Stahl.

	Phosphor	Schwefel
Geröstetes Erz	0·522 Proc.	1·052 Proc.
Kalkstein	0·011 „	0·059 „
Kohks	0·265 „	1·580 „
Roheisen	1·441 „	0·093 „
Schlacke	0·098 „	2·633 „

Aus 240 Erz, 60 Kalkstein und 120 Kohks wurden 100 Roheisen und 150 Schlacke erblasen. Danach lassen sich obige Zahlen leicht für 100 Th. Eisen umrechnen. Aus den Untersuchungen folgt, dafs der ganze Phosphorgehalt der Beschickung im Roheisen sich findet, die Schlacke nimmt nur sehr wenig davon auf. Bei der obigen Beschickung war dagegen der Schwefel fast ganz in die Schlacke gegangen. Bei Verminderung des Kalkzuschlages jedoch nahm der Schwefelgehalt der Schlacke auch ab, das Roheisen wurde daran reicher. Ebenso wirkt eine Erniedrigung der Ofentemperatur. In Anwendung einer basischen Beschickung und möglichst hoher Temperatur hat man also Mittel, um den Schwefel der Beschickung aus dem Roheisen fern zu halten. — Theodor Scheerer (2) erreicht die *Entfernung des Phosphors aus dem Roheisen*, indem Er mit dem Eisen ein durch Zusammenschmelzen der Bestandtheile erhaltenes Gemenge von gleichen Theilen Chlornatrium und Chlorcalcium in den Puddelofen einträgt. Um eine innige Mischung des Eisens mit diesem Zuschlage zu bewirken, führt man letzteren entweder portionenweise (in Packeten zu je 2 Pfund) in das Metallbad ein, oder indem

(1) Am. Chemist **2**, 845. — (2) Dingl. pol. J. **204**, 482.

Eisen, Roheisen, Stabeisen, Stahl. man die ganze Menge des Gemisches auf den Heerd des Puddelofens bringt und das Eisen darin niedergehen läfst. In beiden Fällen ist mechanische Mischung durch sorgfältiges Rühren nothwendig. Man wendet von dem genannten Gemenge ungefähr dreimal so viel an, als dem Gewichte nach Phosphor im Roheisen enthalten ist. — Nach C. v. Hauer (1) wird jetzt auf der Jauerburger Hütte Spiegeleisen hergestellt, welches 12 bis 22 Proc. Mangan und doch 5 Proc. Kohlenstoff enthält. Dieses Spiegeleisen wird besonders von steyerischen Bessemerhütten gekauft und dient zur Fabrikation von Stahl aus mit Kohks erblasenem Roheisen. — D. Forbes (2) bespricht die Bedingungen, welche zu erfüllen sind bei der Erzeugung von *Spiegeleisen*. Es ist dahin zu wirken, dafs das Eisen möglichst viel Mangan aufnimmt. Deshalb mufs das als Manganquelle benutzte Erz selbst reich an Eisen sein, ein Zuschlag von reinen Manganverbindungen zur Beschickung des Ofens führt nicht zum Ziele. Die Beschickung des Ofens soll sehr basisch sein, soll viel Kalkstein oder gebrannten Kalk enthalten. Der Gang des Ofens soll sehr langsam und möglichst heifs sein. Um die hohe Temperatur des Ofens zu erreichen, werden jetzt immer mehr Kohks den Holzkohlen vorgezogen. Eisen, welches sehr viel Mangan enthält, ist arm an Kohlenstoff und zeigt dann nicht das blätterige Gefüge des Spiegeleisens. — T. Egleston (3) bespricht die verschiedenen Verwendungen der *Hochofenschlacken*. Er weist hin auf die Benutzung der Schlacke als Wegmaterial, zur Darstellung von Bausteinen, zur Glasfabrikation, zum Glasiren der Ziegel, zu Agriculturzwecken, zur Darstellung von Cement und Wasserglas, zur Gewinnung der s. g. Ofenwolle (zu feinen Fäden ausgesponnene Schlacke), die als schlechter Wärmeleiter vielfach Anwen-

(1) Dingl. pol. J. **205**, 574. — (2) Aus Journ. of the Iron and Steel Institute, Febr. 1872; Dingl. pol. J. **205**, 220. — (3) Am. Chemist **2**, 406; Dingl. pol. J. **206**, 457.

Eisen, Roheisen, Stabeisen, Stahl.

dung finden kann. — Russell W. Davenport (1) verfolgte die chemischen Vorgänge bei dem Glühprocefs, durch welchen *Gufseisen hämmerbar* wird. Das Gufseisen packt man dabei mit Eisenoxyd geschichtet in eiserne Kästen und erhitzt das Gemisch in letzteren tagelang auf Rothgluth. Es zeigte sich, dafs während dieses Processes der Gehalt des Eisens an Silicium, Phosphor und Mangan in keiner Weise verändert wird, der Schwefelgehalt hatte sogar etwas zugenommen; dagegen war der Gehalt an Kohlenstoff bis auf Spuren (von 3·44 Proc. bis auf 0·10 Proc.) verschwunden. Bei Unterbrechung des Glühprocesses konnte constatirt werden, dafs diese Veränderung des Eisens von aufsen nach innen allmälig vorschreitet, es bildet sich zuerst eine Rinde von weichem Eisen, die immer dicker wird, bis das Stück in der ganzen Masse verwandelt ist. — Sterry Hunt (2) bespricht die Herstellung von *hämmerbarem Gufseisen*. Er erwähnt eine von Tunner angegebene Methode, bei der Eisenplatten von $^1/_2$ bis $^3/_4$ Zoll Stärke mit Quarzsand so in Kästen gepackt werden, dafs Luft zutreten kann und dann mehrere Wochen auf Rothgluth erhalten bleiben. Den Procefs von Ellershausen (3) hat man in neuerer Zeit so durchgeführt, dafs man das Roheisen mit einem Gemisch von Eisenstein und Kohle, ja nur mit Kohlenpulver gemengt, erhitzte. Das Kohlenpulver verbrannte rasch, in die dann zurückbleibende poröse Masse konnte die oxydirende Luft leicht eintreten. *Run steel* nennt man ein nach obigen Methoden dargestelltes hämmerbares Gufseisen, das oberflächlich durch Cementiren in Stahl verwandelt ist. — Le Chatelier (4) sucht durch Citate aus früheren Abhandlungen von Chevreul nachzuweisen, dafs dieser zuerst die jetzt allgemein gültige Ansicht ausgesprochen habe, bei der Erzeugung von Schmiede-

(1) Sill. Am. J. [3] **4**, 270. — (2) Aus Engineering and Mining Journ., Juli 1872, 19; Dingl. pol. J. **205**, 330. — (3) Jahresber. f. 1869, 1010. — (4) Ann. chim. phys. [4] **26**, 75.

Eisen, Roheisen, Stabeisen, Stahl.

eisen werde der Kohlenstoff des Roheisens durch das Eisenoxyd der Schlacken oxydirt, nicht direct durch den Sauerstoff der Luft. — G. J. Snelus (1) veröffentlichte eine umfangreiche Abhandlung über die *chemischen Vorgänge beim Puddeln in Danks' rotirendem Ofen.* Der viele Zahlenangaben enthaltende Aufsatz gestattet keinen Auszug. — Frederick A. Paget (2) spricht die Ansicht aus, daſs die vorzüglichere Arbeit der mechanischen Puddelöfen in Vergleich mit den mit Handarbeit betriebenen nicht darin ihren Grund habe, daſs andere chemische Processe in ihnen angewendet würden, sondern nur in der innigeren Durcharbeitung von Eisen und Schlacken, welche von einem Arbeiter nie so zu erreichen sei, als durch Maschinen. — H. Caron (3) macht Mittheilungen *über das krystallisirte oder verbrannte Stabeisen.* Erhitzt man gutes Stabeisen bis zur saftigen Schweiſshitze und läſst es darauf an der Luft erkalten, so zeigt es bekanntlich Rothbruch und Kaltbruch; man nennt das Eisen verbrannt und nahm bisher an, daſs das Eisen zum Theil in Oxyd übergegangen sei und dadurch seine Festigkeit verloren habe. Caron zeigte, daſs gutes Stabeisen in einem Strome von Stickgas und eben so in Wasserstoffgas geglüht, genau die geschilderte, mechanische Veränderung erleidet. Er ist deshalb der Ansicht, daſs allein die Annahme einer krystallinischen Structur durch das Eisen das Brüchigwerden desselben bedinge. Daſs durch häufige Schwingungen oder durch starke Kälte gutes sehniges Eisen krystallinisch würde, konnte Caron durch Versuche nicht bestätigen. Ein Stabeisen, das z. B. über vier Monate einer Temperatur von 0° bis — 18° C. ausgesetzt wurde, zeigte sich nachher noch vollständig sehnig und gut. — W. Mattieu Williams (4) sucht Seine schon früher (5) ausgesprochene Ansicht, daſs verbranntes

(1) Dingl. pol. J. **204**, 216. — (2) Chem. News **25**, 243. — (3) Compt. rend. **74**, 662; Dingl. pol. J. **204**, 213. — (4) Am. Chemist **3**, 284. — (5) Jahresber. f. 1871, 1001.

Eisen durch Einschlufs von Eisenoxyd, verbrannter Stahl durch Einschlufs von Kohlenoxyd brüchig sei, weiter zu unterstützen. Verbranntes Eisen löst sich in Salpetersäure von 1·2 spec. Gew. auf unter Trübung der Flüssigkeit durch das in ihr suspendirte, aus dem verbrannten Eisen frei gewordene Eisenoxyd, welches aber zuletzt ebenfalls verschwindet und sich so von Kohlenpartikelchen unterscheidet. Im verbrannten Stahl konnte Williams kein Eisenoxyd finden. — E. Riley (1) bestätigte durch einen Versuch die Angabe Henderson's, dafs nach des Letzteren Methode (2) aus englischen Erzen erblasenem Roheisen der Phosphor so weit entzogen werden könnte, dafs das dabei erhaltene Stabeisen zur Stahlfabrikation zu benutzen sei. Bei dem Versuche wurden 360 Pfund Roheisen, 100 Pfund Ilmenit, 10 Pfund Braunstein und 42 Pfund Flufsspath verwendet. Das Roheisen enthielt 1·14 Proc. Phosphor, das Stabeisen nur 0·07 Proc. Die bei dem Versuche fallende Schlacke enthielt 0·52 Proc. Phosphor. — In den Bowling Iron-Works, Bradford, wurde aus Roheisen, welches 3·155 Proc. Graphit, 0·581 Kohlenstoff, 1·646 Silicium, 0·070 Schwefel, 0·635 Phosphor, 1·472 Mangan und 92·644 Eisen enthielt nach Henderson's Procefs ein Stabeisen erzeugt, welches 99·500 Eisen, 0·272 Proc. Kohlenstoff und sehr geringe Spuren von Schwefel enthielt (3). — D. Kirkaldy (4) veröffentlichte die Resultate von einer mechanischen Untersuchung des nach Henderson's Verfahren gepuddelten Eisens.

Eisen, Roheisen, Stabeisen, Stahl.

F. Kefsler (5) stellte chemische Untersuchungen über den *Bessemerprocefs* an. Er analysirte Proben des Eisens aus den verschiedenen Perioden des Processes und verfolgte so die Veränderung des Roheisens in dem Con-

(1) Chem. News **25**, 237; Dingl. pol. J. **204**, 480. — (2) Jahresber. f. 1871, 990. — (3) Chem. News **26**, 89. — (4) Chem. News **25**, 244. — (5) Dingl. pol. J. **205**, 436.

Eisen, Roheisen, Stabeisen, Stahl.

vertor. Die Proben stammten aus einem norddeutschen Hüttenwerk. Von den beiden Reihen von Analysen, welche Kefsler mittheilt, mag hier nur die zweite Platz finden, weil nur bei ihr bestimmt angegeben ist, zu welcher Zeit nach Beginn des Processes die Proben genommen worden. In der folgenden Tabelle ist I Eisen vom Kuppelofen, II Probe nach 4 Minuten, III beim Beginn der zweiten Periode, IV aus der Mitte der zweiten Periode, V vor dem Einlassen des Spiegeleisens, VI fertiges Metall.

	I	II	III	IV	V	VI
Graphit	2·52	0·14	0·04	0·01	0·00	0·00
Kohlenstoff	1·06	3·65	3·53	2·47	0·29	0·45
Silicium	1·875	1·200	0·648	0·067	0·021	0·083
Phosphor	0·100	0·106	0·096	0·097	0·109	0·104
Schwefel	0·372	0·069	0·061	0·077	0·113	0·080
Mangan	1·04	0·23	0·08	0·06	0·05	0·34.

Aus dieser Tabelle folgt, dafs bei dem Bessemerprocefs der Gehalt des Eisens an Kohlenstoff zuerst relativ wächst, namentlich das Silicium wird früher oxydirt, als der Kohlenstoff, erst wenn Silicium beinahe verschwunden ist, wird auch Kohlenstoff entfernt. Der Phosphorgehalt nimmt in den mittleren Stadien des Processes etwas ab, gegen das Ende des Processes aber wird der Phosphor wieder aus der Schlacke vom Eisen aufgenommen. Aehnlich ist es mit dem Schwefelgehalt des Eisens, auch dieser geht zuerst in die Schlacke, kehrt aber später wieder in das Eisen zurück. Interessant ist es, dafs die Veränderung des Schwefelgehaltes von der Oxydation des Mangans abhängig zu sein scheint. Erst wenn das Eisen nahezu manganfrei geworden ist, nimmt es den Schwefel wieder aus der Schlacke auf. Würde es gelingen, die im Anfange des Processes sich bildenden Schlacken aus der Birne zu entfernen, so würde man besser, als bisher, auch schwefelhaltiges Eisen verbessemern können. — Aug. Bender (1) bestimmte den

(1) Dingl. pol. J. **205**, 531.

Sauerstoffgehalt des *Bessemermetalls* vor dem Zusatz von Spiegeleisen, indem Er über eine Probe dieses Metalles bei Glühhitze reines Wasserstoffgas leitete und die Menge des gebildeten Wassers wog. Das Metall enthielt danach 0·34 bis 0·37 Proc. Sauerstoff. Die Bestandtheile des Spiegeleisens, das diesem Metall zugesetzt wird zur Stahlbildung, werden diesen Sauerstoff sofort in Anspruch nehmen, Kohlenstoff und Mangan gehen so für die Stahlbildung verloren. Der Kohlenstoff geht dabei in Kohlenoxyd über und veranlafst Blasenbildung im Stahl. Bender hält es für sehr wünschenswerth, dafs irgend eine Substanz gefunden würde, welche im Stande wäre, vor dem Spiegeleisen dem Bessemermetall zugesetzt, den Sauerstoff des letzteren in die Schlacke überzuführen ohne Gasbildung. — Thom. Drown (1) bespricht die *Anwendung des Spectroskops und die directe Untersuchung des Stahles* als Mittel, mit dem Bessemerprocefs gleichmäfsige Producte zu erzielen. Den Grund dafür, das man in Deutschland durch spectroskopische Prüfung der Bessemerflamme bessere Resultate erhalte als in England, findet Er darin, dafs in Deutschland die Menge des in die Birne geprefsten Windes etwa halb so grofs ist, als in England. In Deutschland schreitet demnach die Entkohlung langsamer fort, es lassen sich die Linien des Spectrums in ihrem Entstehen und Verschwinden besser verfolgen. Drown empfiehlt die in Zwickau übliche Untersuchung des Stahles auf seine Güte. Wenn das Spectroskop die nahezu vollständige Entkohlung des Eisens anzeigt, nimmt man dort mit Hülfe eines Eisenstabes eine Probe des Metalles aus der Birne, behandelt die Metallkörner auf dem Ambos mit dem Hammer und richtet nach dieser Probe das Weiterblasen oder Ausleeren der Birne. — K . . . r (2) vergleicht die Verwendbarkeit des *Besse-*

Eisen, Roheisen, Stabeisen, Stahl.

(1) Chem. News **25**, 18; Dingl. pol. J. **203**, 286. — (2) Dingl. pol. J. **205**, 118.

Eisen, Roheisen, Stabeisen, Stahl.

merstahles mit der des Tiegelstahles und kommt zu dem Schlufs, dafs letzterem mit Unrecht häufig der Vorzug gegeben wird. — F. Kefsler (1) bestimmte den *Mangangehalt von verschiedenen Stahlsorten.* Er fand in Krupp's Tiegelgufsstahl 0·438 bis 0·437, in Bochumer Stahl 0·317 bis 0·312, in Hasper Stahl 0·332 bis 0·327, in Hörder Stahl 0·170 bis 0·167 Proc. Mangan. Bohrspäne aus Krupp'schen Kanonen enthielten 0·207 und 0·185 Proc. Manganstahl von Ludwig in Berlin 0·303 Proc. Englisches Roheisen von Askam und Millon enthielt 0·105 resp. 0·080 Proc. In feinen Claviersaiten fand Kefsler nur 0·035 Proc. Mangan. — W. Hupfeld (2) weist darauf hin, dafs allein die Anwendung eines hohen Druckes auf den in den Formen erstarrenden Gufsstahl bewirken könnte, dafs die vom Stahl bei der Fabrikation aufgenommenen Gase nicht entweichen und den Block unganz machen. Er selbst hat schon 1856 einen hydraulischen Druck zu diesem Zwecke vorgeschlagen, Whithworth hat später in derselben Richtung Versuche gemacht. — Heeren (3) untersuchte eine Probe von Mushet's *Specialstahl.* Diese Stahlsorte besitzt im ungehärteten Zustande die Härte von glashartem gutem Stahl, beim Härten wird sie weicher und bekommt dabei vielfache Risse. Rothglühend läfst der Specialstahl sich schmieden, er mufs aber durch Schmieden die gewünschte Form erhalten, weil ein nachträgliches Bearbeiten mit der Feile unmöglich ist. Der Stahl besitzt übrigens eine solche Zähigkeit, dafs er in ungehärtetem Zustande zu allen Arten schneidender Instrumente Verwendung finden kann. Heeren fand in diesem Stahle, abgesehen von einem Gehalte an Kohlenstoff und anderen in kleinen Mengen vorhandenen Nebenbestandtheilen, 8·3 Proc. Wolfram und 1·73 Proc. Mangan. — Kanty (4) berichtete über

(1) Dingl. pol. J. **205**, 439. — (2) Dingl. pol. J. **206**, 279. — (3) Dingl. pol. J. **204**, 477. — (4) Dingl. pol. J. **205**, 271.

denselben Stahl. — Fr. Kick (1) sprach sich über Mushet's *Specialstahl* sehr ungünstig aus. Das Metall ist sehr schwer zu bearbeiten und die aus ihm angefertigten Werkzeuge halten die Schneide nur kurze Zeit. Auf Seine Veranlassung untersuchten Gintl und Janowsky die Stahlproben analytisch und fanden 2·575 bis 2·480 Proc. Mangan und 8·813 bis 8·741 Proc. Wolfram. Die Proben enthielten außerdem 0·760 und 0·759 Proc. Silicium. Kick glaubt dem Specialstahl eben so wenig Zukunft versprechen zu können, wie dem schon früher empfohlenen Wolframstahl. — H. Tresca (2) kommt durch Versuche *über die Torsion bis über die Elasticitätsgrenze hinaus* zu dem praktischen Resultat, dafs man die Fasern des Eisens dadurch weniger unabhängig von einander machen kann, dafs man die Stäbe vor dem letzten Auswalzen einer starken Torsion unterwirft. Eisen, Roheisen, Stabeisen, Stahl.

Hugo Tamm (3) beschreibt Seine Methode zur *Gewinnung von metallischem Mangan.* Mit den Erzen verschmilzt Er bestimmte Zuschläge, die als weifser und grüner Flufs bezeichnet werden. Der weifse Flufs besteht aus einem innigen Gemenge von 63·0 Theilen bleifreien Flaschenglases, 18·5 Theilen Aetzkalk und 18·5 Theilen Flufsspath. Diese Substanzen werden fein gepulvert mit einander gemischt. Der grüne Flufs wird hergestellt, indem man 34·0 Theile von dem weifsen Flufs mit 5·5 Theilen Kienrufs oder gutem Ofenrufs und 60·5 Theilen gutem weichem Braunstein (Pyrolusit) zusammenschmilzt. Man bekommt dabei 17·5 Theile Mangan in Form eines Regulus abgeschieden; über demselben aber befindet sich eine olivengrüne Schlacke, welche fein gepulvert als grüner Flufs benutzt wird. Dieser grüne Flufs ist bei hoher Mangan.

(1) Technische Blätter 1872, 2. Heft, 122; Dingl. pol. J. **205**, 488. — (2) Compt. rend. **72**, 1104; Dingl. pol. J. **203**, 354. — (3) Am. Chemist **2**, 177; Chem. News **26**, 111; Dingl. pol. J. **206**, 136.

Mangan. Temperatur dünnflüssig, die in ihm enthaltenen Silicate lösen die Bergart der Manganerze und liefern Silicium in das reducirte Mangan, machen es dadurch leicht schmelzbar, besonders wichtig aber ist es, daſs der grüne Fluſs mit Manganoxydul gesättigt ist, also aus dem Erze kein Mangan aufnehmen kann. Die Tiegel, in denen das Mangan reducirt werden soll, werden mit einem dicken Teige ausgestrichen, der aus drei Theilen Graphit und einem Theil feuerfestem Thon mit Wasser angemacht ist. In den so gefütterten Tiegel bringt man ein Gemenge von 1000 Th. Braunstein, 91 Th. Kienruſs oder Ofenruſs, 635 Th. grünem Fluſs und so viel Oel, daſs das Gemisch davon angefeuchtet ist. Man vermischt zuerst den Braunstein mit dem Ruſs sehr sorgfältig, fügt sodann den grünen Fluſs zu und tränkt schlieſslich mit Oel. Das Gemenge darf nicht längere Zeit an der Luft liegen, sonst tritt Selbstentzündung ein. Die Beschickung wird im Tiegel etwas zusammengedrückt, dann mit einem Holzdeckel bedeckt, welcher während der Erhitzung verkohlt und die Beschickung vor der Luft schützt; endlich wird der Tiegel mit einem Thondeckel geschlossen, welcher auf den Rand des Tiegels mit feuerfestem Thon auflutirt wird. In einem Windofen wird der Tiegel zuerst allmälig erhitzt, bis keine brennbaren Gase mehr entweichen, dann mehrere Stunden auf Weiſsgluth erhalten. Nach dem Erkalten trennt man Schlacke und Regulus von einander. Die Schlacke wird fein gepulvert und kann nach Zusatz von $^1/_{10}$ ihres Gewichtes an weiſsem Fluſs zur Reduction von neuen Mengen Mangan dienen. Das Mangan ist noch nicht rein. Man raffinirt es, indem man den krystallinischen Regulus zerkleinert, mit ungefähr dem achten Theile seines Gewichtes an Manganoxydulcarbonat mischt und das Gemenge schmilzt. Rohmangan bekommt man aus 100 Th. Braunstein 42 bis 45 Theile. Das von Tamm verarbeitete Erz enthielt 79·50 Proc. Manganperoxyd, 6·50 Eisenoxyd, 3·50 Wasser, 10·50 Bergart und Spuren von Kalkphosphat. Das daraus redu-

Mangan.

cirte Rohmangan und raffinirte Mangan hatte folgende Zusammensetzung:

	Rohmangan	raffinirtes Metall
Mangan	96·90	99·910
Eisen	1·05	0·050
Aluminium	0·10	Spur
Calcium	0·05	Spur
Phosphor	0·05	Spur
Schwefel	0·05	Spur
Silicium	0·85	0·015
Kohlenstoff	0·95	0·025.

Die dokimastische Probe von Manganerzen wird ganz so ausgeführt, wie der obige Schmelzproceſs unter Anwendung der beim Probiren der Eisenerze üblichen Vorsichtsmaſsregeln. 500 bis 1000 Gran Manganerz genügen zur Probe.

Antimon.

R. F. Smith (1) behandelt feingepulverte Antimonerze mit heiſser Salzsäure, schlägt aus der Lösung von Chlorantimon durch Zink oder Eisen das *Antimon* nieder, wäscht und schmilzt das Metall schlieſslich unter einer Kohlenstaubdecke.

Metallüberzüge, Galvanoplastik.

J. Baynes Thompson (2) beschreibt ein Verfahren zum Versilbern und Vergolden von Eisen und Stahl, welches Er *Pyroplattirung* nennt. Der mechanisch sorgfältig gereinigte Gegenstand wird mit rein metallischer Oberfläche versehen, indem man ihn als Elektrode am Wasserstoffpole einer starken galvanischen Batterie in eine heiſse alkalische Lösung bringt. So vorbereitet wird der Gegenstand in die Lösung gebracht, aus der er unter Anwendung eines galvanischen Stromes Metall aufnehmen soll. Ist die gewünschte Menge von Metall auf dem Gegenstande abgelagert, so wird derselbe in einem Ofen auf Rothgluth er-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 855; Arch. Pharm. [2] **149**, 56. — (2) Chem. News **26**, 26 u. 187; Dingl. pol. J. **205**, 528 und **206**, 142.

Metallüberzüge, Galvanoplastik.

hitzt. Ist dadurch das oberflächlich haftende Metall zu sehr in das Innere des Gegenstandes eingedrungen, so bringt man eine neue Schicht von Silber oder Gold auf denselben und fährt so fort bis zur gewünschten Versilberung oder Vergoldung. In der Haltbarkeit sollen die so erzeugten Ueberzüge mit der alten Feuervergoldung auf gleicher Stufe stehen. — Nach W. Kirchmann (1) läfst sich durch einfaches Reiben mit Natriumamalgam die Oberfläche von Eisen und ähnlichen Metallen sofort verquicken. Trägt man dann Goldchlorid in concentrirter Lösung rasch auf die amalgamirte Fläche und verjagt das Quecksilber durch Erhitzen, so bekommt man eine schöne politurfähige Vergoldung. — Zum *Versilbern* (2) animalischer, vegetabilischer und mineralischer Stoffe benutzt man in England folgende zwei Lösungen. Die eine enthält in 650 Theilen Wasser 2 Theile gebrannten Kalk, 5 Theile Honig oder Traubenzucker und 2 Theile Traubensäure (oder Gallussäure); die zweite bereitet man durch Auflösen von 20 Theilen Silbernitrat in 20 Theilen Ammoniakflüssigkeit und Verdünnen mit 650 Theilen Wasser. Im Augenblick der Benutzung mischt man von beiden Lösungen gleiche Theile und filtrirt. Gespinnstfasern taucht man in eine gesättigte Lösung von Gallussäure, dann in eine solche von 20 Theilen Silbernitrat in 1000 Theilen Wasser, endlich in das erwähnte Gemisch. Aehnlich verfährt man bei Knochen, Horn, Papier, Leder. Poröse Gegenstände tränkt man vorher mit Stearin, Steingut wird silicatisirt. Metalle taucht man abwechselnd in die beiden obigen Lösungen; Eisen mufs vorher verkupfert sein. — R. Siemens (3) benutzt zur *Versilberung von Glas* eine Lösung, welche Er herstellt durch Auflösen von 4 g Silbernitrat und 2·5 g Aldehydammoniak in 1 l Wasser. Jede Substanz wird für sich gelöst, die

(1) Arch. Pharm. [3] **1**, 232; Dingl. pol. J. **206**, 419. — (2) Technologiste, Mai 1872, 193; Dingl. pol. J. **206**, 76. — (3) Arch. Pharm. [2] **150**, 233; Dingl. pol. J. **206**, 419.

Lösungen vereinigt und dann filtrirt. Die Ablagerung von Metallüberzüge, Galvanoplastik.
Silber auf Glas erfolgt aus dieser Lösung am besten bei 50° C. — R. Böttger (1) wahrt Seine Priorität in Bezug auf die Verwendung des schwefels. Nickeloxydulammoniaks zur *galvanischen Vernickelung* (2), die Er schon vor 30 Jahren (3) empfohlen habe. Er theilt ferner mit, dafs es Ihm gelungen sei, einen dichten Ueberzug von Platin auf Kupfer zu erhalten, indem Er eine Lösung von Ammoniumplatinchlorid in Wasser und wenig Ammoniak durch einen galvanischen Strom zersetzte, bei dem das Kupfergefäfs mit der negativen Elektrode verbunden war. — J. M. Merrick (4) kam durch umfangreiche Versuche zu der Ansicht, dafs allein das Doppelsalz von Nickeloxydulsulfat und Ammoniumsulfat eine gute galvanische Vernickelung gäbe. Diesem Doppelsalze am nächsten stehe die Ammoniakverbindung des Nickeloxydulsulfats. — Gaiffe (5) betreibt in Paris (40, rue Saint-André-des-Arts) die Vernickelung von eisernen Gegenständen als besonderen Industriezweig. — Heeren (6) macht bei *galvanoplastischen Abdrücken* Formen aus Wachs, Guttapercha u. s. w. leitend, indem Er sie mit folgender Lösung bestreicht: 1 g Höllenstein in 2 g Wasser gelöst, mit 2·5 g Ammoniak (0·96 spec. Gew.) und 3 g absolutem Alkohol vermischt. Wenn der Ueberzug nahezu trocken geworden ist, läfst Er Schwefelwasserstoff auf die Form wirken, wodurch ein ganz gleichmäfsiger Ueberzug von gut leitendem Schwefelsilber erzeugt wird.

(1) Dingl. pol. J. **204**, 152; N. Rep. Pharm. **21**, 302; Pol. Notizbl. 1872, Nr. 7. — (2) Jahresber. f. 1870, 1105. — (3) J. pr. Chem. **30**, 267. — (4) Chem. News **26**, 209; Dingl. pol. J. **206**, 288. — (5) Dingl. pol. J. **204**, 336. — (6) Dingl. pol. J. **204**, 487.

Metalloïde, Säuren, Oxyde, Salze. Wasser.

Joh. Stingl (1) ergänzt Seine früheren Mittheilungen (2) über das *Weichmachen von Dampfkesselspeisewasser durch Kalk.* Er macht darauf aufmerksam, dafs ein Ueberschufs von Kalk, der dem Wasser zugesetzt wurde, Veranlassung giebt zur Bildung eines sehr harten Kesselsteins. Es ist deshalb nothwendig, die Menge von Kalk bestimmen zu können, die einem Wasser zum Weichmachen zugesetzt werden soll. Nach den Daten einer vollständigen Analyse des betreffenden Wassers ist natürlich leicht zu berechnen, wie viel Kalk nothwendig ist, um die Erdalkalicarbonate aus einem bestimmten Quantum des Wassers vor dem Einfüllen in den Kessel niederzuschlagen. Stingl giebt aber auch eine einfache Titrirmethode an, nach der man ohne eingehende Analyse des Wassers die zuzusetzende Kalkmenge finden kann. Reines Kalkwasser wird mit Zehntelnormalsalpetersäure auf seinen Gehalt an Kalk titrirt. Darauf läfst man von dem Kalkwasser zu 100 cbcm des weichzumachenden Wassers so lange hinzufliefsen, bis der Niederschlag, der die Flüssigkeit zuerst milchig erscheinen läfst, eben beginnt sich flockig abzuscheiden. Man kann sich dann mit Hülfe von Curcumapapier (auf dem die suspendirten Carbonate nur einen hellbraunen Ring mit zerrissenem Rande erzeugen) davon überzeugen, dafs eine Spur Kalk im Ueberschufs vorhanden ist. Aus der verbrauchten Anzahl Kubikcentimeter Kalkwasser läfst sich leicht berechnen, wie viel Kalk dem Gewichte nach einem bestimmten Volum des Wassers zugesetzt werden mufs. In der Technik braucht man natürlich kein destillirtes Wasser zur Herstellung des Kalkwassers und keinen reinen Kalk. Stingl giebt deshalb an, wie man das Lösungsvermögen des betreffenden Wassers für Kalk bestimmt und wie man ermittelt, wie viel in Wasser lösliche Bestandtheile der betreffende Kalk enthält. Schliefslich zeigt Er an einigen

(1) Dingl. pol. J. **206**, 304. — (2) Jahresber. f. 1871, 1007.

aus der Technik genommenen Proben, wie die aus einer vollständigen Analyse des Wassers berechnete Kalkmenge hinreichend genau mit der nach Seiner Titrirmethode ermittelten übereinstimmt. — Tellier (1) hat eine neue *Eismaschine* construirt. Bei derselben wird *Methyläther* als Kälte erzeugendes Agens benutzt. Derselbe wird in eisernen starkwandigen Gefäfsen aufbewahrt. Von diesen strömt er durch die hohlen Wandungen der Räume, in denen Eis erzeugt werden soll, eine Compressionspumpe treibt den entstandenen Methylätherdampf wieder in das Eisengefäfs zurück, so dafs in diesem das Niveau der Flüssigkeit fast constant bleibt.

H. Deacon (2) macht ausführliche Mittheilungen über Seinen, schon früher erwähnten (3) *Chlorprocefs*. — H. Grüneberg und R. Hasenclever hatten Gelegenheit, den *Deacon'schen Chlorprocefs* (4) in England ausgeführt zu sehen. Sie sprechen sich entschieden günstig über denselben aus. Bei der sorgfältigen Trocknung, der man das Chlorgas jetzt in England unterwirft, gelingt es, mit dem nach Deacon entwickelten Chlor einen 36procentigen Chlorkalk zu erhalten. Kempf giebt an, dafs in der Kuhnheim'schen Fabrik in Berlin der Deacon'sche Apparat betrieben würde. C. Glaser ist der Ansicht, dafs dieser Apparat für deutsche Verhältnisse zu theuer sei, namentlich wegen des grofsen Kohlenverbrauches. — Tessié du Mothay (5) giebt eine neue Methode der Chlorbereitung an. Er leitet die Salzsäure gasförmig durch eine zum Rothglühen erhitzte Retorte, in welcher Braunstein oder ein Gemenge von Braunstein und Kalk sich befindet. Das freiwerdende Chlor wird zur Fabrikation von Chlor.

(1) Engineering, Sept. 1871, 179; Dingl. pol. J. **203**, 191. — (2) Chem. Soc. J. [2] **10**, 725; Ann. Chem. Pharm. **162**, 343. — (3) Jahresber. f. 1870, 1110. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 804; Dingl. pol. J. **206**, 243. — (5) Aus der Chronique de l'Industrie, Juli 1872, 178; Dingl. pol. J. **205**, 356.

Chlor. Chlorkalk benutzt. Ueber den in der Retorte bleibenden Rückstand leitet Er bei derselben Temperatur atmosphärische Luft. Dabei wird aus dem Chlorcalcium (oder Manganchlorür) Chlor frei. Dieses Chlor verläfst aber die Retorte mit überschüssiger Luft und mit Stickgas gemischt, es kann nicht zur Herstellung des trockenen Chlorkalks verwendet werden. Deshalb leitet Er dieses Gasgemisch in ein Gefäfs, in welchem Manganoxydul und Kalk in Wasser suspendirt sind, Manganoxyd und Calciumhypochlorit bilden sich. Durch Salzsäure wird aus diesem Gemenge wieder reines Chlor gebildet. Die saure Lösung braucht nur mit Kalk behandelt zu werden, um nach dem Filtriren ein Gemisch von Manganoxydul und Kalk zu erhalten, welches neue Mengen von unreinem Chlor aufnehmen kann. So werden also durch den Sauerstoff der Luft die Manganoxyde stets regenerirt, welche die Salzsäure zersetzen. Die Lösungen von Chlorcalcium zersetzt Er durch Magnesiumcarbonat; unter Bildung von Calciumcarbonat wird Chlormagnesium erzeugt, welches bei der Destillation neue Mengen zur Chlorbereitung nutzbarer Salzsäure liefert. — F. de Lalande und M. Prudhomme (1) beobachteten, dafs Gemische von Kieselsäure und Kochsalz bei Rothgluth einem Luftstrome unterworfen Chlor entwickeln unter Bildung von Natriumsilicat ($SiO_2 + NaCl + O = SiO_2 . NaO + Cl$). Erhitzt man dieses Silicat nachher wieder in einem Strome von Salzsäuregas, so werden Kieselsäure und Chlornatrium regenerirt und können auf's Neue zur Chlorentwickelung benutzt werden. Ebenso verhielten sich Gemische von Kieselsäure und Kalk, Borsäure und Kalk, Zinnsäure und Kalk, Thonerde und Kochsalz. Ja mit Bimsstein war es möglich, wenn derselbe im Strom von salzsäurehaltiger Luft auf Rothgluth erhitzt wurde, Chlor zu entwickeln; offenbar hatte sich hier die Ober-

(1) Bull. soc. chim. [2] 17, 290; Chem. News 28, 304.

fläche des Minerals in ein Gemisch von Kieselsäure und Chlorid verwandelt. Deacon's Verfahren liefert dasselbe Resultat bei niederer Temperatur.

Für die Apparate, welche *zur Concentration der Schwefelsäure* dienen sollen, darf man nach R. Hasenclever (1) kein reines *Blei* anwenden. Dieses wird viel stärker von Schwefelsäure angegriffen als unreines, namentlich antimonhaltiges (2). Hasenclever bespricht die verschiedenen in der Technik üblichen Methoden der Concentration von Schwefelsäure. Die gewöhnlichen auf Eisen stehenden Bleipfannen verlangen viel Brennmaterial; die Pfannen aus Blei, welche mit oberschlägigem Feuer betrieben werden, geben leicht Veranlassung zu Verlusten durch Verdampfen von Schwefelsäure; sehr bewährt ist eine von Carlier vorgeschlagene Concentrationsmethode, bei der die Säure in mit Bleiblech ausgeschlagenen Holzkästen durch Bleischlangen erhitzt wird, durch welche Dampf von etwa 3 Atm. Ueberdruck circulirt. Am vortheilhaftesten für Schwefelsäurefabriken ist der Glover'sche Thurm (3), in welchem die Concentration der Schwefelsäure durch die von den Kiesöfen kommende schweflige Säure bewirkt wird. Für die Platinblasen, welche zu weiterer Concentration der Säure von 60° B. benutzt werden, construirte Hasenclever eine Hebervorrichtung, durch welche es verhindert wird, dafs die Säure im Kessel unter ein bestimmtes Niveau sinkt. Ohne Zeichnung ist diese Einrichtung kaum zu schildern. — A. de Hemptinne (4) beschreibt einen Apparat, mit dem es gelingt, Schwefelsäure bis auf 66° B. in Bleigefäfsen zu concentriren. Er benutzt dabei die 1844 von Fr. Kuhlmann festgestellte Thatsache, dafs concentrirte Schwefelsäure Blei nicht merklich angreift, wenn die

Schwefelsäure.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 502; Dingl. pol. J. **205**, 125; Chem. News **26**, 174. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1868, 241. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1871, 1011. — (4) Chronique de l'Industrie, Juli 1872, 206, October 1872, 286; Dingl. pol. J. **205**, 419; **206**, 155.

Schwefelsäure.

Temperatur unter 200 bis 205° C. liegt. Er verdampft das Wasser aus der Schwefelsäure in einem Vacuumapparate, der aus Blei hergestellt ist. Um dem Apparate die nöthige Widerstandskraft gegen den äufseren Luftdruck zu geben, füllt Er ihn mit Kugeln von Quarz oder Glas von 3 bis 4 cm Durchmesser. Dieser Raum wird mit Dampf gefüllt, durch dessen Condensation eine Luftleere von 70 bis 71 cm hervorgebracht und dieses Vacuum erhalten durch Verdichtung der abdestillirten wässerigen Säure. Dieser Apparat macht nicht nur eine Platinblase entbehrlich, sondern realisirt auch eine bedeutende Brennmaterialersparnifs. In Bezug auf die Zeichnung des Apparates sei auf das Original verwiesen. — E. V. Jahn (1) macht darauf aufmerksam, dafs der bei der Fabrikation von *rauchender Schwefelsäure* benutzte „Vitriolstein" möglichst nur Eisenoxydsulfat, kein Eisenoxydulsulfat enthalten darf.

Chlornatrium.

J. A. Wanklyn (2) giebt eine Beschreibung der Gewinnung von *Seesalz in Portugal*. Er theilt mit, dafs man in Setubal, Lissabon, Aveiro und Algarve in der Weise das Seewasser verarbeitet, dafs man im Herbst die Salzgärten mit Wasser füllt und dann im Juni des nächsten Jahres die erste Ernte an Salz gewinnt, indem man den Trockenrückstand aus den Bassins entnimmt. Eine zweite Füllung der Salzgärten mit Seewasser liefert dann noch eine zweite Ernte, bei der aber über der auskrystallisirten Salzkruste Mutterlauge stehen bleibt. Folgende Analysen zeigen den Unterschied in der Zusammensetzung des Salzes der verschiedenen Ernten :

(1) Dingl. pol. J. **205**, 74. — (2) Aus Mech. Mag. in Am. Chemist **2**, 220.

	Salz von Setubal				Lissabon		Aveiro	
	1. Ernte	2. Ernte	1. Ernte	2. Ernte	1. Ernte	2. Ernte	1. Ernte	2. Ernte
Unlöslich	0·015	0·030	0·022	0·047	0·045	0·008	0·067	0·396
Gyps	1·087	2·081	1·107	1·298	1·538	1·471	0·645	0·640
Magnesiumsulfat	0·268	1·881	0·477	1·789	0·565	2·337	0·903	0·165
Chlormagnesium	0·097	1·824	0·434	2·000	0·777	2·151	1·134	0·181
Chlornatrium .	98·533	94·184	97·960	94·866	97·075	94·033	97·251	98·618

Die auffallende Thatsache, dafs in Setubal und Lissabon die zweite Ernte reicher an Magnesiumsalzen ist, als die erste, obgleich bei der ersten der Gesammtrückstand des Seewassers, bei der zweiten aber eine von der Mutterlauge getrennte Krystallisation gewonnen wird, erklärt Wanklyn dadurch, dafs der poröse Boden der Salzgärten in Setubal und Lissabon die Magnesiumsalze in höherem Grade durch Diffusion aufnähme, als das Kochsalz. Der mit Magnesiumsalzen beladene Boden könnte bei der zweiten Ernte nicht so reinigend wirken, als der frische Boden bei der ersten Ernte. Diese Abhandlung von Wanklyn ist nur die Wiedergabe der Arbeit von Aimé Girard (1). — Francis E. Engelhardt (2) veröffentlichte eine eingehende Schilderung der Geschichte des Salinenbetriebes in Syracuse in Nordamerika. Chlornatrium.

Jam. Mactear (3) stellte Untersuchungen an über die *Verluste an Natronverbindungen bei dem Leblanc'schen Processe.* Als im Sulfatofen nicht zersetztes Kochsalz giebt Er etwa 2 Proc. an, als directen Verlust an Kochsalz im Sulfatofen 0·05 bis 1 Proc. Im Sodaofen entgehen der Verwandlung in Carbonat 1·53 Proc. von dem angewandten Sulfat. Die Verluste, welche durch die Bildung von Sulfiden, Sulfiten, Hyposulfiten u. s. w. im Sodaofen veranlafst werden, sind so wechselnd, dafs eine mittlere Zahl nicht Soda nach Leblanc.

(1) Compt. rend. 74, 1195. — (2) Am. Chemist 2, 226, 294, 458; 3, 204. — (3) Chem. News 25, 54.

Soda nach Leblanc.

angegeben werden kann. Beim Auslaugen der rohen Soda bleiben Natriumverbindungen ungelöst und gelöste von den Rückständen absorbirt. Diese Verluste beziffert Mactear auf 2·2 bis 3 resp. auf 2 bis 3 Proc. von der aus der ursprünglich angewandten Salzmenge berechneten Soda. Durch die Einwirkung von der gelösten Soda auf das in den Rückständen enthaltene Schwefelcalcium können bis zu 2·68 Proc. der Soda in Schwefelnatrium verwandelt werden. Mactear fafst das Resultat Seiner Beobachtungen dahin zusammen, dafs in Form von neutralen Salzen 7·09, durch Verflüchtigung oder andere mechanische Veranlassung 6·36 Proc. der berechneten Sodamenge verloren geht, im Ganzen also 13·45 Proc. — Die Einwürfe, welche Ch. R. A. Wright (1) gegen diese Angaben macht, weist Mactear entschieden zurück (2). — Auch A. Scheurer-Kestner (3) setzte Seine früheren Versuche über die *Natriumverluste beim Leblanc'schen Sodaprocefs* (4) fort. Er beobachtete, dafs die Menge des ungelöst in den Sodarückständen bleibenden Natriums um so gröfser sei, je gröfser die Menge von Kalk im Sodaprocefs gewählt wurde :

Wenn auf 100 Thl. Sulfat verwendet wurden Kalkstein :	so blieben in 100 Thl. der Rückstände ungelöst an Natrium :
98·0	0·59
102·0	0·86
107·5	1·27
111·0	1·30.

Directe Versuche zeigten, dafs der Kalk namentlich dann Natron bindet, wenn er dasselbe aus Soda abscheidet. Auch die Porosität der rohen Soda hat grofsen Einflufs auf die Verluste, dichte Rohsoda hält viel mehr Natrium fest, als lockere. Wendet man beide gepulvert an, so ist der Natriumverlust in beiden Fällen gleich.

(1) Chem. News **25**, 80. — (2) Chem. News **25**, 116. — (3) Compt. rend. **75**, 1184; Dingl. pol. J. **206**, 377; Bull. soc. chim. [2] **19**, 483. — (4) Jahresber. f. 1870, 1114.

W. Helbig (1) ersetzt den Salpeter oder die Metalloxyde, die man bisher anwandte zur Oxydation der Schwefelmetalle, welche in den auf *Aetznatron* zu verarbeitenden Mutterlaugen der Sodafabriken enthalten sind, durch einen Luftstrom, den er mit Hülfe eines eisernen Rohres in die bei Rothgluth schmelzende Masse einführt. Aetznatron.

C. Stahlschmidt (2) untersuchte die Zusammensetzung der Laugen, welche behufs der *Wiedergewinnung von Schwefel aus den Sodarückständen* durch Oxydation und Auslaugen derselben erhalten werden. In 25 cbcm einer derartigen Lauge von der Sodafabrik Rhenania fand Er : Schwefel aus Sodarückständen.

CaS_5	0·309 g
$4\,CaO\,.\,CaS_4 + 18\,aq$	1·106
$CaSO_4$	0·0333
$CaSO_3$	0·275
$Na_2S_2O_3$	0·8453
CaH_2S_2	0·0704
S	0·1213

Stahlschmidt fand, daſs die bei der gewöhnlichen Bestimmungsmethode des Gehaltes an Sulfiten und Hyposulfiten in solchen Laugen zum Beseitigen der Schwefelmetalle benutzte Zinklösung sehr zweckmäſsig durch eine solche von neutralem Manganchlorür ersetzt würde. Auch kann man durch Einleiten von Kohlensäure in die Lösung bis zum Aufhören der Schwefelwasserstoffentwicklung die Schwefelmetalle unter Fällung von Schwefel und Calciumcarbonat fortschaffen. Immer gehen hier die Sulfite in Hyposulfite über, bei der nachherigen Titration mit Jod muſs darauf Rücksicht genommen werden. Directe Versuche zeigten Stahlschmidt, daſs unter bestimmten Verhältnissen bei der Einwirkung von schwefliger Säure auf obige Laugen Calciumsulfat gebildet wird. Leitet man

(1) Dingl. pol. J. **206**, 375. — (2) Dingl. pol. J. **205**, 229; Am. Chemist **3**, 213; vgl. Jahresber. f. 1868, 924.

schweflige Säure nur so lange ein, bis eben die Entwicklung von Schwefelwasserstoff aufhört und die Lösung neutral reagirt, so enthält die Lauge nur Hyposulfite gelöst. Weiteres Einleiten von schwefliger Säure bei gewöhnlicher Temperatur bewirkt keine Aenderung. Erwärmt man aber die mit schwefliger Säure übersättigte Lösung, so entsteht ein Niederschlag von Gyps unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff :



$$CaS_2O_3 + H_2O = CaSO_4 + H_2S.$$

Stahlschmidt ist der Ansicht, dafs sich hier vorübergehend trithions. Calcium bilde.

Soda nach Bachet.

Cláphàm und Ball (1) geben weitere Mittheilungen über den *Sodaprocefs* von Bachet (2). Sie lassen jetzt 100 Th. Bleioxyd, 100 Th. Chlornatrium und 300 Th. Kalkwasser auf einander wirken. Die durch Pressen des Gemisches erhaltene Lösung von Aetznatron und Kochsalz versuchten Sie zu verarbeiten durch Ueberführung des Aetznatrons in Natriumcarbonat; Sie fanden, dafs diese Methode anwendbar sei, kamen aber billiger zu einem guten Resultate bei einfachem Eindampfen der Lösung und Auskrücken des Salzes. Die letzten Mengen von Blei werden aus der Aetznatronlösung durch Schwefelnatrium gefällt. Das basische Chlorblei, der Prefskuchen, wird durch Kochen mit Kalk wieder in Bleioxyd verwandelt. Die alkalische Flüssigkeit über dem Bleioxyd enthält aber nicht unbedeutende Mengen von Blei, welche zweckmäfsig durch einen Kohlensäurestrom gefällt werden.

Alkalihydrate.

Tessié du Mothay (3) stellt Kali, Natron und Baryt aus den entsprechenden Schwefelmetallen her, indem Er letztere mit Bleioxyd behandelt. Das Schwefelblei wird durch Salzsäure zersetzt, der Schwefelwasserstoff benutzt, das

(1) Aus Mech. Mag. in Am. Chemist **2**, 181. — (2) Jahresber. f. 1870, 1114. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 741; Dingl. pol. J. **206**, 333.

Chlorblei aber durch Magnesia wieder in Bleioxyd verwandelt und das Chlormagnesium endlich durch Erhitzen in Wasserdampf auf Salzsäure und Magnesia verarbeitet. An Stelle von Bleioxyd kann auch Zinkoxyd benutzt werden, weil das Schwefelzink leichter von Salzsäure zersetzt wird, auch beim Rösten leicht in Zinksulfat verwandelt werden kann. Zinksulfat führt Er durch Kochsalz in Chlorzink über und benutzt dieses wie oben das Chlorblei. Eine andere Methode der Fabrikation von Alkalien besteht darin, dafs man Schwefelmetalle mit den Kieselfluorverbindungen von Kalium, Natrium, Baryum kocht. Unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff fällt Kieselsäure nieder, Fluoralkalimetalle sind in Lösung und können durch Zusatz von Kalk oder Calciumcarbonat in Hydrate oder Carbonate verwandelt werden. — Zur Gewinnung von Kali, Natron u. s. w. aus Seifenwassern (1) versetzt Tessié du Mothay diese Flüssigkeiten mit den Carbonaten von Calcium, Baryum oder Magnesium und leitet Kohlensäure ein. Die entstehenden sauren Erdalkalicarbonate schlagen die organischen Stoffe und sonstigen Verunreinigungen nieder. Die Lösung wird nach dem Filtriren eingedampft oder auch vorher durch Zusatz von Baryt ätzend gemacht. — J. J. Knight (2) führt Chloralkalien in Alkalihydrate über, indem Er sie mit zweibasisch-phosphors. Kalk gemischt auf Rothgluth erhitzt. Unter Freiwerden von Salzsäure bildet sich ein unlösliches Calcium-Alkali-Phosphat, welchem man durch Kochen mit Calciummonophosphat oder mit Aetzkalk die Alkalien als Phosphate oder als Hydrate entziehen kann. Auch mit Calciumpyrophosphat unter Durchleiten von Sauerstoff bis zur Rothgluth erhitzt bilden die Chlormetalle der Alkalien unter Entwicklung von Salzsäure ein Calcium-Alkali-Phosphat, welches wie oben angedeutet verarbeitet wird.

Alkalihydrate.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 789; Dingl. pol. J. 206, 333. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 788; Dingl. pol. J. 206, 332.

Chilisalpeter.

R. Wagner (1) veröffentlicht Mittheilungen, welche Ihm von G. Langbein über den Betrieb der Salpeterfabriken an der Westküste von Südamerika gemacht wurden. Die gröfsten Fabriken liegen auf einem Terrain von etwa einer Quadratmeile, welches nahezu 30 engl. Meilen von Iquique entfernt und 3054 engl. Fufs über dem Meeresspiegel liegt. Die dortigen Fabriken liefern täglich folgende Quantitäten Salpeter in den Handel: La Argentina 1200, La Noria 900, San Pedro 800, Maquina italiana 800, San Antonio 450, La Peruana 400, San Carlos 400, Sacraments 400, Granadinos 300, Santa Isabel 300, La China 200 Ctr. Aufserdem existiren noch kleinere Fabriken im Norden des erwähnten Complexes, die als „Officinas de la Pena“ und „Officinas del Norte“ bezeichnet werden. Etwa vier Leguas südlich von ersteren liegen die sehr reichen als „Nueva Soledad“ benannten Salpeterdistricte, welche die gröfste Zukunft haben. Natriumnitrat und Kochsalz sind die Hauptbestandtheile des Rohsalpeters (Caliche); die Analysen einiger solcher Proben führten zu folgenden Zahlen in Procenten :

	$NaNO_3$	$NaCl$
1. Reiner gelber Caliche (hart und kleinkrystallinisch)	77·90	12·90
2. Reiner gelber Caliche (weich und grofskrystallinisch)	65·70	28·12
3. Gelber Caliche mit braunen Adern (hart)	64·73	32·02
4. Weifser Caliche (hart und kleinkystallinisch)	60·50	14·30
5. Weifser Caliche (porös und grofskrystallinisch)	68·03	28·12
6. Brauner Caliche (schmutzig, porös und grofskrystallinisch)	36·80	20·70.

Die Mutterlaugen vom Salpeter enthalten in den Fabriken La Noria 4·80 g Jod pro Liter, San Pedro 2·75, San Antonio 2·30, Argentina 3·90, Peruana 4·55. Während man

(1) Deutsche Industriezeitung 1872, Nr. 17 in Dingl. pol. J. **205**, 75.

früher nur das als Jodsäure vorhandene Jod durch Anwendung von schwefliger Säure isolirte, wendet Langbein ein anderes nicht mitgetheiltes Verfahren an, um auch das als Jodnatrium in der Mutterlauge gelöste Jod zu gewinnen.

Um aus dem im Handel vorkommenden rohen Kaliumsulfat, welches gewöhnlich in seiner Zusammensetzung der Formel $3\,K_2S\Theta_4 + Na_2S\Theta_4$ entspricht, reines *Kaliumsulfat* zu erhalten, kocht E. Sonstadt (1) die wässerige Lösung des Salzes mit Chlorkalium. Beim Erkalten der heifsen Lösung krystallisirt reines Kaliumsulfat aus, Chlornatrium bleibt in Lösung. Kaliumsulfat.

Zur Gewinnung von *Jodkalium* aus den Mutterlaugen von der Verarbeitung des Kelp, führt E. Sonstadt (2) den Jodgehalt der Flüssigkeiten, nachdem dieselben von Sulfaten, Kieselsäure und organischen Substanzen befreit und durch Zusatz von Aetzkali oder Kaliumcarbonat stark alkalisch gemacht sind, in Jodat über durch Einleiten von Chlor, oder Zusatz von Kaliumpermanganat, oder mit Hülfe eines galvanischen Stromes, oder durch Schmelzen des Trockenrückstandes mit Kaliumchlorat. Die gebildete Jodsäure wird durch ein lösliches Baryumsalz niedergeschlagen, das Baryumjodat mit Kaliumsulfat zersetzt und endlich die erhaltene Lösung von Kaliumjodat zur Trockne verdampft und geglüht. Genau in der angedeuteten Weise soll auch Bromkalium sich gewinnen lassen. Jodkalium.

H. Grüneberg (3) spricht über die technische Verwerthung des *Kieserits* ($MgS\Theta_4 . H_2\Theta$). Die bisher üblichen Verwendungen dieses aus den Abraumsalzen von Stafsfurt durch Schlämmen isolirbaren Salzes zur Fabrikation von Bittersalz, Kaliumsulfat, Glaubersalz, zur Fällung von Blanc-fixe aus Chlorbaryumlösungen, als Ersatz von Gyps Magnesiumsulfat.

(1) Chem. News **26**, 195. — (2) Chem. News **26**, 183. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 840; Dingl. pol. J. **206**, 465.

zu Düngezwecken, reichen nicht aus um die grofsen Mengen des Materials zu verarbeiten. Es gelang Grüneberg, den Kieserit zur Fabrikation von Cement zu benutzen. Beim Vermischen von zwei Molekülen Kieserit, einem Molekül Kalkhydrat und Wasser zu einem Brei, erstarrte die Masse unter Bildung der Verbindung $CaS\Theta_4 + MgS\Theta_4 + Mg\Theta$. Das so erhaltene Product einer mäfsig starken Glühhitze ausgesetzt, gepulvert und mit Wasser angerührt, verhielt sich wie der beste Cement und erstarrte zu einer marmorartigen Masse.

Chlorkalk. Fr. Grace Calvert (1) stellte in der Weise, dafs Er durch eine Lösung von Chlorkalk Kohlensäure leitete, durch welche nach Seiner Ansicht nur das Calciumhypochlorit, nicht auch Chlorcalcium zersetzt wurde, und die Menge des entstandenen Calciumcarbonats bestimmte, fest, dafs der bleichende Theil des Chlorkalks die Zusammensetzung habe : $CaCl_2\Theta_2 + 2\,CaCl_2$. Er beobachtete ferner, dafs eine manganfreie Lösung von Chlorkalk beim Erwärmen auf etwa 70° C. rosenroth gefärbt würde. Da die beim Erhitzen frei werdende Menge von Sauerstoff geringer ist, als nach dem vorhandenen Gehalt an Calciumhypochlorit erwartet werden sollte, so glaubt Er, die rothe Verbindung sei eine Combination von Calcium, Sauerstoff und Chlor. Die Redaction der Ann. chim. phys. bemerkt mit Recht zu dieser Arbeit, dafs Calvert übersehen hätte, dafs Seine Formel für den Chlorkalk voraussetze, dafs Sauerstoff bei der Bildung desselben aus Kalk und Chlor frei werden müfste ($3\,Ca\Theta + 6\,Cl = CaCl_2\Theta_2 + 2\,CaCl_2 + \Theta$). Auch habe Calvert nicht berücksichtigt, dafs beim Erhitzen von Chlorkalk ein Theil des Hypochlorits in Chlorat und Chlorid zerfalle.

Ultramarin. C. Unger (2) ist der Ansicht, *Ultramarin* bestehe

(1) Ann. chim. phys. [4] 27, 121; Dingl. pol. J. 206, 144. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 898; Dingl. pol. J. 206, 371.

aus einem Silicat und der Verbindung $Al_2SiS_2O_3N_2$. Er denkt Sich die Bildung dieses Körpers nach folgenden Reactionsgleichungen verlaufend: Die Beschickung Al_2O_3 + SiO_2 + 4 $Na_2S_2O_3$ + 2 Na_2CO_3 liefert ein „schwefelbasisches Oxysulfuret“ Al_2SiO_5 + $SiSO$ + 2 Na_2S unter Austritt von 4 Na_2SO_4 und 2 CO_2. Aus dem Oxysulfuret entsteht durch Aufnahme von zwei Atomen Sauerstoff aus der Luft „Ultramarinogen“ $Al_2SiS_2O_5$ unter Austritt von 2 Na_2S. Durch die Einwirkung von Schwefeldampf wird weiter gebildet das Oxysulfuret $Al_2SiS_2O_3$ unter Freiwerden von SO_2, endlich durch Aufnahme von Stickstoff aus der Luft bildet sich der Ultramarin $Al_2SiS_2O_3N_2$. Ultramarin.

E. Fürstenau (1) macht die Mittheilung, dafs *Ultramarin* häufig *mit Gyps* in folgender Weise *gefälscht* würde. Pulver von krystallisirtem Gyps (Alabaster, Fasergyps, Marienglas) wird dem Ultramarin innig beigemengt, dann das Gemisch mit Wasser befeuchtet und durchgeschaufelt. Nachdem das feuchte Gemisch wiederholt durch Siebe getrieben und so ganz innig gemengt ist, trocknet man, jedoch nicht zu scharf. Man erreicht es so, dafs die Gypspartikeln durchsichtig werden und, von den Ultramarinkörnern bedeckt, nicht zu erkennen sind. Eine solche Fälschung ist aber leicht zu erkennen, wenn man eine Probe der Farbe zerreibt und das Pulver auf das übrige bringt, nie darf diese fein gepulverte Probe wie ein heller Fleck auf der übrigen Farbe erscheinen.

Mennige. Die Abhandlung von G. Mercier (2) über die Fabrikation von Mennige findet sich auch in vollständiger Uebersetzung in Dingler's polytechnischem Journal (3).

Bleiweiß. A. Bannow und G. Krämer (4) stellten eingehende Untersuchungen an über den Grund der öfter beobachteten

(1) Dingl. pol. J. **205**, 180. — (2) Jahresber. f. 1871, 1024. — (3) Dingl. pol. J. **203**, 29. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 545; Dingl. pol. J. **205**, 271; Chem. News **26**, 35.

Bleiweifs. *Rothfärbung des Bleiweifs* bei der Fabrikation. Sie wurden durch Ihre Beobachtungen zu dem Schlusse geführt, dafs nicht etwaige Verunreinigungen des benutzten Bleies durch andere Metalle (wenigstens nicht, wenn diese fremden Körper in den gewöhnlichen Mengen vorkommen), dafs nicht die Beschaffenheit der Essigsäure zur Bildung von rothem Bleiweifs Veranlassung gäben, dafs die rothe Farbe vielmehr durch Bleisuboxyd hervorgebracht werde, welches bei unvollständiger Oxydation des Bleies sich bildend mit Bleioxyd in ähnlicher Weise zu einer rothen Verbindung sich vereinige, wie das Bleiperoxyd bei der Bildung der Mennige. — W. Baker (1) hält gegenüber diesen Angaben an Seiner früher ausgesprochenen Ansicht (2) fest, dafs ein Silbergehalt des Bleies, der etwa 0·002 Proc. betrüge, die Veranlassung zur Bildung von rothem Bleiweifs gäbe.

Explosive Körper, Zündwaaren. Schiefsbaumwolle. Charles H. Mitchel (3) stellt *Schiefsbaumwolle* dar, indem Er Baumwolle zunächst durch Kochen mit Pottasche (2 Th. Baumwolle, 1 Th. Pottasche und 100 Th. Wasser) reinigt. 7 Th. solcher Baumwolle bringt Er in einem grofsen Topfe mit einem Gemisch von 4 Th. rother Salpetersäure (1·42 spec. Gew.) und 4 Th. concentrirter Schwefelsäure (1·84 spec. Gew.) zusammen, nachdem das Säuregemisch auf etwa 27° abgekühlt ist. Vier Tage läfst man das Gemisch an einem kühlen Orte stehen und wäscht es dann aus bis alle Schwefelsäure entfernt ist. Nach dem Trocknen bekommt man 11 Th. Schiefsbaumwolle, die ohne Asche zu liefern verbrennt, die sich in den Lösungsmitteln sehr leicht auflöst. — Mitchel giebt auch

(1) Chem. News **26**, 178. — (2) Jahresber. f. 1869, 1057. — (3) Pharm. J. Trans. [3] **2**, 1047; Chem. Centr. 1872, 554.

Recepte für die Darstellung von pharmaceutischen Collodiumpräparaten.

Ferd. Capitaine (1) giebt eine sehr eingehende Beschreibung der *Dynamitfabrikation*. Zur Nitrirung des Glycerins wird Salpetersäure von 47 bis 48° B. und englische Schwefelsäure benutzt. 1300 Pfund Salpetersäure, 2600 Pfund Schwefelsäure und 630 Pfund Glycerin liefern, wenn man sie bei einer Temperatur auf einander einwirken läfst, welche 18° C. nicht überschreitet, 1000 bis 1200 Pfund Nitroglycerin. Dieses wird zuerst wiederholt mit Wasser, dann mit Sodalösung gewaschen und schliefslich mit durchgeglühter und sorgfältig gesiebter Infusorienerde gemischt. 50 Th. Infusorienerde können 150 Th. Nitroglycerin aufnehmen. Die innige Mischung erreicht man durch Kneten mit der Hand. Dieses plastische Gemisch füllt man in Patronen aus Pergamentpapier. — Capitaine macht darauf aufmerksam, dafs gebrannter Chinathon sehr gut statt der Infusorienerde angewendet werden könnte. Das Original enthält interessante Beschreibungen der einzelnen Apparate und der ganzen Fabrikanlage, welche wiederzugeben hier der Raum fehlt. — H. Schwarz (2) untersuchte zwei Proben von *Dynamit* auf ihre Zusammensetzung und fand 56·90 und 67·50 Proc. Nitroglycerin, 42·13 und 30·11 Proc. Kreide und Sägemehl, 0·97 und 2·39 Proc. Wasser. Der Dynamit von Nobel enthält 75 Proc. Nitroglycerin und dieses nur gemischt mit Infusorienmehl. Das Nobel'sche Präparat ist trocken, die obigen Proben aber waren halbnafs, die Kreide vermag also die Kieselsäure nicht als Absorptionsmittel für Nitroglycerin zu ersetzen. — P. Barbe und Brüll (3) führten eine Reihe von Sprengversuchen mit *Dynamit* aus. — Gobin (4) schildert Dynamit.

(1) Dingl. pol. J. **206**, 84. — (2) Dingl. pol. J. **205**, 429. — (3) Ann. chim. phys. [4] **25**, 260; Dingl. pol. J. **206**, 45. — (4) Ann. min. 1872, [7] **1**, 65; Dingl. pol. J. **205**, 68.

Seine Versuche der Verwendung von Dynamit zum Sprengen von Eis.

Lithofracteur. Auf Veranlassung der Firma Krebs u. Comp. in Cöln wurden vom englischen Kriegsministerium Versuche angestellt über die Gefahr, welche der Transport und das Lagern von *Lithofracteur* (1) hervorbringen könnte. Der Lithofracteur verdampft ruhig ohne Explosion bei einer Temperatur von 190° C. Eine Büchse mit Lithofracteur wurde mit Stroh eingehüllt und letzteres dann entzündet, auch hier entzündete sich das Sprengmittel ohne Explosion. Durch Schlag von Holz auf Holz oder Holz auf Stein wird Lithofracteur nicht zum Explodiren gebracht, auch von einer Höhe von etwa 50 Meter herab auf Stein fallend explodirte der Zündstoff nicht. Durch Schlag von Eisen auf Eisen und durch den Druck von Eisenbahnwagenrädern auf die Schienen findet Explosion statt.

Mörtel, Thonwaaren, Glas. Hydraulischer Mörtel. A. R. Schulatschenko (2) suchte die Frage zu entscheiden, ob ein *basisches Calciumcarbonat im hydraulischen Mörtel* eine wichtige Rolle zu spielen habe, wie es von manchen Seiten angenommen wurde, die auch deshalb ein unvollkommenes Brennen der Kalksteine empfahlen. Er stellte sich durch Einwirkung von Kohlensäure auf Kalk eine Masse her, deren Zusammensetzung der Formel $CaCO_3 . CaO$ entsprach, aber weder diese noch unvollständig gebrannte Kreide zeigte die geringsten hydraulischen Eigenschaften, die Proben verhielten sich immer wie Gemische von $CaCO_3$ und CaO, aber nicht wie Verbindungen von beiden. Schulatschenko kommt zu dem Schlufs,

(1) Aus Berggeist 1872, Nr. 18 u. 25 in Dingl. pol. J. **202**, 502; **204**, 161; vgl. Jahresber. f. 1870, 1128. — (2) Dingl. pol. J. **205**, 335.

dafs unvollständiges Austreiben der Kohlensäure aus dem Kalkstein beim Brennen des Cements nur dann günstig wirken kann, wenn der Cementstein so wenig Thon enthält, dafs dieser nicht allen Kalk beschäftigen könnte, wenn er als Aetzkalk vorhanden wäre. In solchem Cement spielt der Rest von Calciumcarbonat dieselbe Rolle, wie der Sand.

Schwarze Ziegel.

Das Notizblatt des deutschen Vereines für Fabrikation von Ziegeln, Thonwaaren, Kalk u. s. w. giebt eine Schilderung der Methoden, welche angewandt werden bei der Herstellung von *schwarzen Ziegelsteinen* (1). Am Niederrhein und in Flandern wendet man zur Schwarzblaufärbung der Steine das sogenannte Dämpfen an. Wenn die Ziegel in gewöhnlicher Weise gar gebrannt sind, bringt man in die Schürgassen auf dem Ofenheerde frisch geschlagenes Erlenholz und schliefst darauf den Ofen rasch vollständig ab. Die Zersetzungsproducte des Holzes erfüllen nun den ganzen Ofenraum und wirken reducirend auf den Eisenoxydgehalt der glühenden Steine ein. Damit nun während dieses Reductionsprocesses die Luft nicht in den Ofen eintreten kann, kühlt man denselben durch Aufgiefsen von Wasser auf das Gewölbe ab; kleine Mengen von Wasser sickern durch das Mauerwerk, verdampfen am Gewölbe des Ofens und wirken durch die Dampfspannung dem Eindringen von Luft entgegen. — In England verfährt man ähnlich. In Staffordshire und in Bishops-Waltham werden diese schwarzblauen Steine fabricirt. Wenn in gewöhnlicher Weise die Gare der Ziegel erreicht ist, bringt man dort Kochsalz in den Ofen. Dasselbe verdampft und überzieht die Ziegel an den frei liegenden Seiten mit einer dünnen Glasurschicht. Gleich nach dem Eintragen des Kochsalzes wird noch einmal tüchtig mit Steinkohlen geschürt und darauf der Ofen abgeschlossen. Die reducirende Wirkung

(1) Deutsche Industriezeitung 1872, Nr. 46 in Dingl. pol. J. 206, 347.

der Steinkohlengase wird durch das Flufsmittel mehre Millimeter tief in die Ziegel eingeführt. Solche blauschwarze Steine sind gegen das Wetter beständiger, als die rothen.

Künstliche Steine.

Fr. Ransome (1) gab in einem Vortrage historische Notizen über Seine Versuche *künstliche Steine* herzustellen. Es sei nur erwähnt, dafs Er schliefslich dazu kam, Kieselguhr von Farnham in Surrey (2) mit Natron- oder Kaliwasserglas, Kalk oder kalkhaltigen Substanzen, Sand, Thonerde u. s. w. innig zu mischen und in Formen zu pressen. Es soll dabei der Kalk dem Wasserglas Kieselsäure entziehen unter Bildung eines unlöslichen Kalknatronsilicates; der nicht gebundene Rest des Natrons löst Kieselguhr, bildet also wieder eine Lösung von Wasserglas, die auf's Neue von den erdigen Bestandtheilen des Gemisches zersetzt wird. Die so erhaltenen sehr festen, schön politurfähigen, jedem Wetter widerstehenden Steine nennt Er „Apönitstein". Zehn Wochen nach der Fabrikation besafs das Material eine Festigkeit von 566 kg pro qcm. — A. Hirschberg (3) suchte durch Versuche die quantitativen Verhältnisse zu bestimmen, nach denen man Wasserglas, Kieselguhr, Sand, Kreide und Portlandcement anwenden müsse, um die oben erwähnten Steine von Ransome zu erhalten. Er machte folgende Gemische mit Wasserglas zu einem dickflüssigen Brei an:

	1	2	3
Cement	12 Th.	6 Th.	9 Th.
Schlämmkreide	6 „	12 „	6 „
Feiner Sand	6 „	6 „	6 „
Kieselguhr	1 „	1 „	1 „

Alle drei Gemische erhärteten bald, 2 war am härtesten, 3 zeigte das gröbste Korn. Alle drei Steinproben widerstanden den Einflüssen des Wetters. Hirschberg empfiehlt auch die obige Mischung 1 als Kitt.

(1) Dingl. pol. J. **206**, 419; Am. Chemist **3**, 186. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1870, 1151. — (3) Arch. Pharm. [2] **150**, 42; Dingl. pol. J. **206**, 332.

G. E. Grover (1) bespricht in einem längeren Aufsatze die chemischen und physikalischen Eigenschaften *feuerfester Steine.* — C. Bischof (2) führte eine pyrometrische Untersuchung des als Rohmaterial für die *Dinassteine* dienenden Sandsteines so wie einiger Fabrikate aus demselben durch. Er fand, dafs das Rohmaterial in seiner Schwerschmelzbarkeit nahezu = 100 zu setzen ist (3), dafs es also dem besten bekannten natürlichen Kieselmaterial gleich steht. Aus diesem Sandsteine werden weifse Steine gebildet unter Zusatz von 2·07 Proc. Kalk, rothe Steine (für Siemens'sche Gasöfen und Bessemerbirnen) unter Zusatz von Eisenoxyd, ohne Anwendung von Kalk. Die rothen Steine enthalten 1·1 Proc. Eisenoxyd, die weifsen nur 0·5 Proc. Die weifsen Steine sind feuerfester, als die rothen. Aus dem Rohmaterial wird auch ein Cement hergestellt zum Verbinden und Ausbessern der Steine. Dieser Cement ist im Feuer am wenigsten schwerschmelzbar. Die untersuchten Proben stammten aus der Nähe von Neath in Wales. — Ed. Schmidt (4) macht die Mittheilung, dafs jetzt die Firma W. F. Holland in Swansea und die Templeton-Silica-Works Company feuerfeste Steine genau so aus Quarz fabriciren, wie die Dinassteine hergestellt werden. Der Quarzsand, den man benutzt, wird mit 1·5 bis 2 Proc. Kalk und Thon und mit Wasser gemischt in Formen geprefst; die Steine werden nachher acht Tage bei starker Hitze gebrannt. Feuerfeste Steine.

C. Bischof (5) fafst die Resultate einer gröfseren Arbeit über die *Werthbestimmung der Graphite als feuerfeste Zusätze* in folgender Weise zusammen: 1. Die quantitative Ermittelung des Kohlenstoffs einerseits, der Beimengungen andererseits ist nicht mafsgebend. 2. Vielmehr kommt es auf die Qualität der accessorischen Bestandtheile, Werthung von Graphit.

(1) Am. Chemist **3**, 416 u. 451. — (2) Dingl. pol. J. **205**, 120. — (3) Jahresber. f. 1870, 1145. — (4) Dingl. pol. J. **205**, 384. — (5) Dingl. pol. J. **204**, 189.

resp. auf das Verhältnifs der Thonerde zu den Flufsmitteln an, eventuell (1) auf das der Thonerde zur Kieselsäure. 3. Die Beschaffenheit der Kohle (ihre gröfsere oder geringere Unverbrennlichkeit) spielt eine Rolle mit, doch erst in zweiter Linie. Bei gleichen oder sehr ähnlichen Gesammtverhältnissen ist der Qualität des Kohlenstoffs ein Ausschlag beizumessen. 4. Die genaue chemische Analyse giebt in der Regel einen bestimmten Anhalt, eine sichere Führung. Wenn die Analyse gleichkommende, sich ergänzende Werthe nachweist, ist der pyrometrische Versuch zu Rathe zu ziehen. 5. Analytische und pyrometrische Untersuchung dienen einander als Controle.

Schmelz-tiegel. Ackermann's Gewerbezeitung (2) giebt folgende Mischung an als *Material für Tiegel*, in denen Stahl oder Edelmetalle geschmolzen werden sollen : 10 Th. zerstofsene und geschlämmte Porcellanscherben (oder Chamotte), 10 Th. Graphit, 15 Th. Asbest, der in 3 mm lange Fasern vertheilt ist, 3 Th. nicht zu feinen Quarz und 22 Th. feuerfesten Thon. — Em. Pfeiffer (3) fand in der Wandung eines *während des Schmelzens durchbohrten Glashafens* Kugeln von metallischem Antimon. Er erklärt den Vorgang beim Durchbohren der Wandung in folgender Weise. Aus einem Antimonpräparate, welches der Glasmasse zugesetzt wurde, wurde Antimon reducirt. Dasselbe oxydirte sich auf Kosten des Sauerstoffs vom Eisenoxyd der Tiegelwand, das entstehende Eisenoxydulsilicat schmolz, das Antimon konnte weiter vordringen, bis es an die Aufsenwand des Tiegels kam und da ein weifses Email bildete.

Glasofen. Bernh. Friehling (4) berichtet über die Anwendung des *Siemens'schen Wannenofens* für continuirlichen Betrieb der Glashütten. Er zeigt, wie dieser Ofen in jeder

(1) Vgl. Jahresber. f. 1871, 1086. — (2) Dingl. pol. J. **206**, 156. — (3) Arch. Pharm. [2] **149**, 25; Chem. Centr. 1872, 118. — (4) Dingl. pol. J. **203**, 14.

Beziehung den früheren, mit Häfen beschickten überlegen ist.

Glas.

Ed. Siegwart (1) veröffentlichte eine gröfsere Abhandlung über das Glas. Er giebt zunächst historische Notizen, schliefst daran Betrachtungen über die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Glases und bespricht schliefslich das Erblinden und das Entglasen des Glases. — Nach Boëtius (2) besteht eine zweckmäfsige Methode zum Oeffnen der Cylinder in Tafelglasfabriken darin, dafs an die Spitze des halbkugeligen Endes des Cylinders ein haselnufsgrofses Stück heifsen Glases angeheftet wird, während der Cylinder selbst in schnelle Rotation versetzt ist. Dadurch wird dieses runde Ende des Cylinders so schwach im Glase, dafs der Cylinder sich leicht öffnen läfst, wenn der Bläser denselben kurze Zeit in den Ofen hält und dann hineinbläst.

Entglastes Glas.

H. Wieser (3) untersuchte ein Glas, welches bei Veranlassung eines in einer Glashütte ausgebrochenen Brandes theilweise entglast war. Zusammensetzung

	des amorphen Glases :	des krystallinischen Glases :
Kieselsäure	77·08	76·73
Thonerde	2·08	1·01
Eisenoxydul	0·22	0·57
Kalk	5·77	5·37
Magnesia	Spur	0·41
Manganoxydul	0·14	0·33
Kali	1·18	7·15
Natron	13·88	7·77
Schwefel	0·25	0·02
	100·60	99·36.

H. E. Benrath (4) kam durch zahlreiche Analysen der Ausscheidungen aus *entglastem Glas*, deren interessante

(1) Dingl. pol. J. **205**, 39; Monit. scientif. [3] **2**, 839. — (2) Revue hebdomadaire de Chimie in Dingl. pol. J. **205**, 72. — (3) Dingl. pol. J. **204**, 390. — (4) Doctordissertation 1871, Dorpat; Monit. scientif. [3] **2**, 844; Dingl. pol. J. **202**, 19.

Entglastes Glas. Details wiederzugeben hier der Raum fehlt, zu der Ansicht, dafs das gewöhnliche unentglaste Glas nicht von drei- oder vierfach sauren Silicaten gebildet ist, sondern dafs das Glas aus Lösungen von Kieselsäure oder anderen krystallisirbaren Körpern in einer Grundmasse (vielleicht $RO . 2 SiO_2$) besteht. Wie bei allen Lösungen entsprechen auch hier verschiedenen Temperaturen verschiedene Maximalgehalte an gelöster Substanz. Im scheinbar homogenen Glase liegt eine rasch erstarrte übersättigte Lösung vor, beim Wiedererweichen, bei Bewegungen im Innern der Masse finden die krystallisirbaren Körper Gelegenheit, sich aus der Lösung zu isoliren, Kieselsäure oder feldspathartige Silicate scheiden sich ab. Nach dieser Auffassung erscheinen das Entglasen des Glases, die Abscheidung von kystallisirtem Chromoxyd (Chromaventurin), sowie das Trübewerden des phosphors. Kalk oder Zinnoxyd enthaltenden Milch- oder Alabasterglases als analoge Vorgänge. — H. Schwarz (1) analysirte drei Proben entglasten Glases und verglich ihre Zusammensetzung mit der des amorphen Glases von denselben Proben. Die Analysen von beiden führten zu so übereinstimmenden Resultaten, dafs Er das amorphe Glas für eine reine Mutterlauge der Krystalle hält. Das spec. Gew. der Krystalle war 2·656 bis 2·660, dagegen das der amorphen Masse lag zwischen 2·641 bis 2·648. Diese Proben, welche aus der Glasfabrik von Fr. Siemens in Dresden stammten, waren reich an Manganoxydul (5·22 bis 6·87 Proc.). Die Eigenschaft des Manganoxyduls als Flufsmittel zu dienen läfst Schwarz zu dem Vorschlage kommen, manganhaltige Hochofenschlacken in Glashütten zu verwenden. In solchen Schlacken sei das Mangan als Schwefelmangan vorhanden. Der Schwefel würde leicht zu entfernen sein, wenn man den Schlacken als Alkalizusatz Natriumsulfat hinzufüge. Dann würde nach der Reaction:

(1) Dingl. pol. J. **205**, 422.

$MnS + 3NaO.SO_3 = MnO + 3NaO + 4SO_2$ Natron und Manganoxydul für die Silicatbildung disponibel, während der Schwefel entfernt würde. In ähnlicher Weise könnten die Rückstände der Chlorbereitung, vielleicht auch ein Theil der Sodarückstände für die Glastechnik verwerthet werden. Entglastes Glas.

Derselbe (1) beschreibt die *Mosaikfabrikation in Venedig* und theilt folgende Analyse eines hellblauen matten Glases mit, welches aus der Fabrik von Salviati stammte: Venetianisches Glas.

Kieselsäure	64·70
Thonerde	2·00
Eisenoxyd	0·54
Antimonoxyd	5·92
Bleioxyd	9·76
Kupferoxyd	1·32
Kalk	3·04
Kali	2·05
Natron	9·98
	99·31.

P. Weiskopf (2) gelang es durch Verfilzen von gesponnenem Glas eine wollige Masse zu erhalten, die beim Filtriren den Asbest vollständig zu ersetzen vermag. Er erklärt sich bereit, solche *Glasfilter* zu besorgen (Adresse Morchenstern in Böhmen). — Herrmann (3) giebt Notizen über *Glasspinnerei* in Oesterreich. Die von Ihm erwähnten neuesten Fortschritte in dieser Kunst verdankt man namentlich dem Fabrikanten Brunfaut in Wien, dem es gelang, eine Glasmasse herzustellen, die sich besonders zur Spinnerei eignet. Das österreichische Handelsministerium richtet einen Lehrcurs für Glasspinnerei in den böhmischen Glasdistricten ein. Glasspinnerei.

P. Weiskopf (4) *mattirt Glas*, indem Er die zu ätzenden Stellen mit einem Brei von fein pulverisirtem Fluſs- Glasätzen.

(1) Dingl. pol. J. **205**, 425. — (2) Dingl. pol. J. **206**, 243. — (3) Aus dem Ungarischen Actionär durch Deutsche Industriezeitung 1872, Nr. 31 in Dingl. pol. J. **206**, 242. — (4) Dingl. pol. J. **206**, 468.

spath und concentrirter Schwefelsäure bedeckt, dann durch Aufstreuen von Flufsspathpulver das Ablaufen der aufgetragenen Masse verhindert und schliefslich die Gegenstände vorsichtig so stark erhitzt (in einem eisernen, zum Theil mit Gyps oder Kreide gefüllten Topfe), bis der Ueberzug auf dem Glase ganz fest geworden ist. Die Gegenstände werden nachher mit schwacher Aetzalkalilauge und Wasser gewaschen.

Agriculturchemie, Dünger, Desinfection.

Kali und Natron in Pflanzen.

C. Bischof (1) weist darauf hin, dafs Er schon vor 23 Jahren (2) durch experimentelle Untersuchungen zu denselben Ansichten gekommen sei, welche E. Peligot (3) über die Vertheilung des Kalis und Natrons in den Pflanzen aussprach.

Absorption der Phosphorsäure durch die Pflanzen.

A. Perepelkin (4) stellte in künstlichem Boden mit Himalayagerste Vegetationsversuche an, um festzustellen, welche Verbindungsform der Phosphorsäure für die Absorption am vortheilhaftesten wäre. Er fand, dafs das Kaliumsalz am leichtesten aufgenommen würde, die gröfste Körnerausbeute gäbe, danach folgt das Calciumsalz, endlich das Eisenphosphat. Die Absorptionsfähigkeit der Phosphorsäuresalze entspricht also ihrer Löslichkeit.

Wirkung des Humus im Boden.

L. Grandeau (5) kam durch Untersuchung von schwarzer Erde aus Rufsland (Uladowka in Podolien) zu interessanten Schlüssen in Bezug auf die *Ernährung der Pflanzen*. Die schwarze Farbe ist der Erde ertheilt durch eine eigenthümliche Verbindung von organischen, humusartigen Substanzen mit anorganischen Salzen. Diese Verbindung ist in dem Boden an Erden gebunden, kann deshalb durch

(1) Dingl. pol. J. **204**, 161. — (2) J. pr. Chem. **57**, 193; Jahresber. f. 1849, 664. — (3) Jahresber. f. 1871, 1067. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 477. — (5) Compt. rend. **74**, 988.

Wasser, Säuren oder Alkalien nicht gelöst werden. Behandelt man aber die Erde zuerst mit einer schwachen Säure, wäscht die überschüssige Säure fort und läfst nun Ammoniak auf den Rückstand einwirken, so bekommt man unter Entfärbung der Erde eine braune Lösung, in der durch die gewöhnlichen Reagentien Phosphorsäure, Eisen, Magnesia, Kalk und Kieselsäure nicht nachgewiesen werden können. Der Verdampfungsrückstand dieser braunen Lösung löst sich wieder in Alkalien auf. Die braune Masse liefert beim Verbrennen 2 bis 60 Proc. Asche, der durch Salpetersäure Phosphat von Eisen, Mangan, Kalk, Magnesia und Kali entzogen werden kann unter Hinterlassung eines Rückstandes, der ein Silicat von Eisen und Kalk zu sein scheint. Von den 0·20 g Phosphorsäure, welche 100 g der schwarzen Erde enthalten, können in der oben angedeuteten Weise 0·16 g durch Ammoniak in Lösung gebracht werden. Damit das Ammoniak diese eigenthümliche Substanz auflöse, ist es nicht nöthig, die Erde vorher mit starker Mineralsäure zu behandeln, verdünnte Lösungen von Oxalsäure reichen schon aus, ja selbst Kohlensäure, wenn sie in Form von Ammoniumcarbonat angewendet wird. Dieses Salz spaltet sich, die Kohlensäure beschäftigt die Erden, welche die braune Verbindung festhalten und das Ammoniak wirkt nun lösend. Die Lösung der braunen Substanz giebt im Dialysator die anorganischen Salze fast ganz an reines Wasser ab, während die organischen humusartigen Substanzen nicht diffundiren. Aus diesen Untersuchungen folgert Grandeau, dafs die organischen Substanzen im Boden den Mineralsubstanzen den Eintritt in die Pflanzen ermöglichen, dafs die organischen Substanzen die an sich unlöslichen Mineralsalze in eine Lösung überführen, aus der die Pflanzen ihre mineralischen Nährstoffe entnehmen können. — A. Bobierre (1) stellte Untersuchungen an

Wirkung des Humus im Boden.

(1) Compt. rend. 74, 875.

über die *Vegetation in den Haiden der Bretagne.* Er analysirte die Asche der Pflanzen, welche spontan auf diesem unfruchtbaren Boden gewachsen waren und verglich deren Zusammensetzung mit der Asche von Pflanzen, welche auf demselben Boden nach einer Düngung mit thierischen Abfällen und Kalkdünger cultivirt wurden.

Eisengehalt grüner Pflanzentheile.

Eusèbe Gris (1) erinnert daran, dafs Er schon im Jahre 1842 (2) darauf aufmerksam gemacht habe, dafs verdünnte Lösungen von *Eisenvitriol* benutzt werden könnten, um *chlorophyllarmen Pflanzen* das normale Grün der Blätter wiederzugeben.

Düngerwerth von Stoppeln und Wurzeln.

H. Weiske (3) untersuchte eine grofse Reihe von nach der Ernte auf dem Acker bleibenden *Stoppel- und Wurzelrückständen* ihrer Quantität und Zusammensetzung nach, um Anhaltspunkte zu gewinnen zur Beantwortung der Frage, wie diese Substanzen die spätere Vegetation beeinflussen.

Seetange als Dünger.

S. W. Johnson (4) theilt mit, dafs in neuerer Zeit die vom Meere auf die Küsten geworfenen *Seepflanzen* vielfach *als Dünger* verwendet würden. Durch analytische Untersuchung einiger solcher Pflanzen suchte Er deren Wirkungsweise zu erklären. Folgendes sind die Resultate der Analysen :

(1) Monit. scientif. [3] **3**, 708. — (2) Revue scientif. 1842, 268. — (3) Landw. Versuchsstat. **14**, 105; Chem. Centr. 1872, 411. — (4) Am. Chemist **3**, 297.

Seetange als Dünger.

	1. Fucus sessates	2. Laminana Saccharina	3. Fucus nodosus
Wasser	17·75 Proc.	9 81 Proc	11·01 Proc.
Organisch	64 64 „	71·41 „	69·10 „
Sand	2·94 „	0·18 „ (Sand u. Kieselsäure)	1·59 „
Kieselsäure	2·78 „		— „
Schwefelsäure	0·54 „	6·19 „	6·82 „
Phosphorsäure	1·01 „	0·57 „	0·28 „
Eisenoxyd	0·72 „	0·26 „	0·37 „
Manganoxyd	0·26 „	— „	— „
Kalk	2·73 „	1·40 „	1·10 „
Magnesia	1·82 „	0·20 „	1·19 „
Kali	0·94 „	2·46 „	2·18 „
Natron	1·14 „	1·64 „	2·22 „
Chlor- u. Jodnatrium	2·73 „	5·93 „	4·14 „
	100·00 „	100 00 „	100 00 „
Aschenmenge	19·34 „	20·5 „	21·13 „
Stickstoff	nicht bestimmt	1·77 „	1·20 „

1. wurde analysirt von Wm. H. Bergen, 2. u. 3. von Johnson.

Wenn die Seepflanzen mit Fischguano gemischt werden, geben sie einen vorzüglichen Dünger. Frisch angewandt verwesen die Seepflanzen sehr rasch; vorher getrocknet bleiben sie lange im Boden unzersetzt. Johnson schlägt deshalb vor, diesen Dünger möglichst früh in den Boden zu bringen, damit die Frühjahrsregen denselben aufweichen.

Berieselung mit Cloakenwassern.

J. Bailey Denton (1) bespricht die *Verwendung der Cloakenwasser* von Merthyr-Tydfil *zur Düngung*. Die von etwa 30000 Menschen gelieferten Abfälle werden aus der Stadt fortgeschwemmt und die so täglich im Mittel erhaltenen 870430 Gallonen Flüssigkeit zur Berieselung von 20 Acres Land benutzt. Dieses Land ist in einer Tiefe von etwa 6 Fufs mit einem System von Drainröhren versehen, so dafs nahezu jedem Quadratyard der Oberfläche zwei Kubikyard Filterboden entsprechen. Die Oberfläche des Landes ist von Furchen durchzogen, zwischen denen rückenartige Erhöhungen stehen; in die Furchen leitet man die Flüssigkeit, während auf den Erhöhungen die Culturge-

(1) Chem. News **25**, 15.

wächse stehen. Vier oder fünf Stunden nach der Bewässerung fliefst durch die Drainröhren das desinficirte Wasser ab. Das ganze Areal ist in vier Theile getheilt, welche abwechselnd berieselt werden. Für die Verarbeitung der obigen Flüssigkeitsmenge genügt schon die Hälfte des zur Verfügung stehenden Bodens, so dafs die ganze Einrichtung hinreichen wird, selbst wenn die ganze Stadt (50000 Einwohner) ihre Cloaken ausschwemmen lassen wird. Das den Drainröhren entnommene Wasser enthielt in 100000 Theilen, wenn das Cloakenwasser über 10 Acres oder über 15 Acres vertheilt wurde :

Gesammtrückstand	89·000 Theile	55·000 Theile
Feuerbeständig	84·000 „	34·000 „
Flüchtig	5·000 „	21·000 „
Ammoniak	0·082 „	0·086 „
Organische Substanz	0·018 „	0·011 „

Mejillonesguano. Herm. Vohl (1) bespricht das *Vorkommen und die Verwendbarkeit des Mejillonesguano.* Zwischen dem 23. und 25. Grade südlicher Breite liegt in der Bay von Mejillones (Bolivia) am Fufs eines 800 Fufs steil aus dem Meere sich erhebenden Felsplateaus der nur von einer Sanddecke überlagerte Guano, dessen Menge man auf 2 bis 4 Millionen Tonnen schätzt. Die Gegend ist zwar regenlos, aber doch ist der Stickstoffgehalt des Guanos auf etwa 0·5 Proc. herabgegangen. Vohl glaubt, dafs der Stickstoff in Nitrate verwandelt sei, welche wahrscheinlich unter dem Guanolager zu finden seien. Der Mejillonesguano ist von lederbrauner Farbe, feinpulverig und enthält nur etwa 3 Proc. mineralische Verunreinigungen. Beim Glühen hinterläfst er 84 bis 85 Proc. Asche. Wasser entzieht dem Rohmaterial etwa 6 Proc. seines Gewichts; in der Lösung befinden sich Magnesium- und Calciumsulfat, Chlornatrium und Chlormagnesium, Nitrit und Nitrat von Natrium, Spuren

(1) Dingl. pol. J. **202**, 401 u. 491.

Mejillones-guano.

von Kalium und Phosphorsäure. Mit verdünnter Salzsäure ausgezogen hinterläfst der Guano eine braune humusartige Masse, welche nur Spuren von Asche beim Glühen liefert. Vohl führte drei vollständige Analysen einer Guanoprobe aus, welche von Gebrüder Schröder u. Comp. in Hamburg geliefert war. Im Durchschnitt enthielt dieselbe : Kalk 30·6636 Proc., Magnesia 7·9193, Eisenoxyd 0·1466, Thonerde 0·0047, Kali 0·5051, Natrium 1·4532, Phosphorsäure 35·8603, Chlor 2·2250, Schwefelsäure 1·6036, Kieselsäure 0·0459, Kohlensäure 1·5926, Wasser (bei 100° flüchtig) 7·6858, organische Substanz (stickstofffrei) und gebundenes Wasser 6·5189, Stickstoff 0·7675, Granittrümmer 2·2830.

Directe Versuche zeigten Vohl, dafs die im Mejillonesguano enthaltenen Phosphate von kohlensäurehaltigem Wasser leicht gelöst werden, also von Pflanzen leicht assimilirt werden können; dafs ferner die in dem Guano enthaltenen organischen Substanzen leicht zu Kohlensäure oxydirt werden können und so zur Aufnahme der Phosphate in die Pflanzen beitragen; dafs endlich ein Theil der Phosphate vorhanden ist in Form der sogenannten „zurückgegangenen" (löslich in Ammoniumcitrat). Demnach eignet sich der Mejillonesguano zur Düngung in unaufgeschlossenem Zustande, wie es auch schon früher Herm. v. Liebig, R. Fresenius und Neubauer, sowie L. Marquart behauptet haben, während Th. Kyll, C. Karmrodt und Märcker (1) entgegengesetzter Ansicht waren.

Der Mejillonesguano ist ein vorzügliches Rohmaterial zur Gewinnung von Phosphaten. Mit Schwefelsäure aufgeschlossen liefert er ein an löslichen Phosphaten reiches und haltbares Superphosphat. Zieht man das Gemisch von 100 Th. Guano mit 41 bis 42 Th. Schwefelsäurehydrat des Handels, die mit der fünffachen Menge Wasser verdünnt werden mufs, mit heifsem Wasser aus, so bekommt man

(1) Mejillones Guano, Hamburg bei Carl Reese, 1871.

eine Lösung von saurem Calciumphosphat, welche, durch Eindampfen von Gyps befreit, zur Phosphorgewinnung besser dienen kann, als die entsprechende aus Knochen gewonnene Verbindung. Benutzt man diese saure Phosphatlösung von 100 Th. Guano zum Aufschliefsen von 200 Th. Mejillonesguano, so bekommt man einen concentrirten Dünger mit 44 bis 45 Proc. leicht assimilirbarer Phosphorsäure. Die saure Phosphatlösung kann auch durch Versetzen mit Ammonium-, Natrium- oder Kaliumcarbonat auf die Phosphate dieser Metalle verarbeitet werden.

Aufgeschlossener Guano.

A. Hirschberg (1) schildert die Fabrik von Ohlendorff u. Comp. in Hamburg, in welcher *Guano* aufgeschlossen wird mit Schwefelsäure. Aus der Abhandlung sei nur entnommen, dafs die genannte Fabrik *Ballestosguano* aufschliefst. Als nach dem Verbrauch des Guanolagers auf den *Chinchasinseln* der Abbau auf den *Guanape*- und *Ballestosinseln* begann, wurde der auf letzteren gegrabene Guano zuerst arm an Stickstoff gefunden, so dafs die Fabrik im aufgeschlossenen Guano nur 8 Proc. Stickstoff garantiren konnte. Die tieferen Lagen des Guano sind aber wieder reicher an Stickstoff, so dafs jetzt ein aufgeschlossenes Präparat mit 10 Proc. Stickstoff garantirt werden kann.

Superphosphat.

T. L. Patterson (2) stellte Untersuchungen an über die Rolle des Eisenoxydhydrates und des Thonerdehydrates in *Superphosphaten* und kommt zu dem Schlufs, dafs in einem eisen- resp. thonerdehaltigen Phosphat, wenn dasselbe mit Schwefelsäure aufgeschlossen wird, die genannten Hydrate nach einiger Zeit in unlösliche Phosphate verwandelt werden; und dafs das Auftreten von „reducirtem Phosphat" vorzüglich durch die erwähnte Thatsache bedingt wird. Den Werth eines Phosphorites für die Bereitung von künst-

(1) Arch. Pharm. [2] **150**, 47; Chem. Centr. 1872, 350. — (2) Chem. News **25**, 255 u. 268; Am. Chemist **2**, 59.

lichem Dünger will Er deshalb so berechnen, dafs Er aus der Analyse ermittelt, wie viel Schwefelsäure das Mineral nöthig hat um in lösliche Form übergeführt zu werden und dabei zugleich berücksichtigt, wie viel von dem gelösten Calciumphosphat durch das Eisenoxyd- resp. Thonerdehydrat unlöslich gemacht wird. Je weniger Schwefelsäure ein Phosphorit zur Lösung verlangt (je reineres Tricalciumphosphat er darstellt) und je weniger Eisenoxyd und Thonerde vorhanden sind, um so werthvoller ist das Mineral für die Düngerfabrikation. — J. Emerson Reynolds (1) schlägt eine neue Methode der *Werthbestimmung von Superphosphaten* vor. Um sich vor Fälschung der künstlichen Dünger durch werthlose Beimischungen zu schützen, bestimmt man jetzt den Preis von Superphosphaten in der Weise, dafs man für je eine Tonne der Bestandtheile eines Düngers einen bestimmten Geldwerth annimmt, dann aus der Analyse des künstlichen Düngers berechnet, wie viele Tonnen der Bestandtheile in 100 Tonnen des Düngers enthalten sind und so den Geldwerth von 100 Tonnen des Düngers ermittelt, der durch 100 dividirt dem Preise für eine Tonne entspricht. Statt dessen schlägt Reynolds Zahlen vor, welche in Bezug auf den Werth des Rohmaterials und auf die Kosten in der fabrikmäfsigen Behandlung, den relativen Werth der einzelnen Düngerbestandtheile angeben. Er stellt in dieser Weise folgende Zahlen auf: Fertig gebildetes Ammoniak 1·0, latentes Ammoniak (aus dem Gehalt an stickstoffhaltigen organischen Körpern zu erhalten) 2·2, „Biphosphat" 4·0, Knochenphosphat 8·0, Phosphoritphosphat 13·0, Alkalisalze 22·5. Diese Zahlen werden verglichen mit den chemischen Aequivalentzahlen. Man dividirt mit ihnen in die Procente eines Düngers an werthvollen Substanzen, multiplicirt die Quotienten mit 100 und addirt die erhaltenen Producte zusammen. Man bekommt so

Superphosphat.

(1) Chem. News 26, 291.

Superphosphat. eine Zahl, welche den relativen Werth eines Düngers gegenüber anderen ähnlichen Präparaten scharf ausdrückt. Eine Reihe von Beispielen führt Reynolds an, aus denen ersichtlich ist, wie bequem und einfach Seine Methode zu einer richtigen Werthbestimmung eines Düngers führt. — A. Millot (1) wurde durch Untersuchungen über die *Superphosphate* zu folgenden Schlüssen geführt: Das Zurückgehen der Löslichkeit der Phosphorsäure in Superphosphaten ist bedingt durch das mangelhafte Pulverisiren des Rohmaterials. Je weniger fein das Pulver angewandt wird, um so mehr Calciumphosphat und Calciumcarbonat bleibt von der Schwefelsäure unverändert, auch wenn man einen Ueberschufs von Schwefelsäure anwendet. Die Menge der nachträglich unlöslich werdenden Phosphorsäure ist um so gröfser, je mehr von dem Rohmaterial unmittelbar nach dem Mischen (am ersten Tage nachher) unaufgeschlossen ist. Je verdünnter die Schwefelsäure angewendet wird, um so mehr Monocalciumphosphat bildet sich beim Aufschliefsen, um so weniger tritt freie Phosphorsäure auf. Nach dem Trocknen des Superphosphates enthält dasselbe das vorhandene Eisen ganz als Eisenoxydphosphat; Eisenoxyd spaltet das Monocalciumphosphat in Bicalciumphosphat und Phosphorsäure, welche letztere es selbst in Anspruch nimmt. Wenn von Anfang an die ganze Menge des Calciumphosphates aufgeschlossen wurde und die Temperatur steigt beim Trocknen nicht über 30 oder 40° C., so ist die ganze Menge der unlöslich gewordenen Phosphorsäure von dem vorhandenen Eisenoxyd bedingt. Millot giebt auch Vorschriften für die Analyse der Phosphate.

Cloakendünger. H. Maccormac (2) schlägt vor, flüssige und feste Excremente mit einer Mischung zu versetzen, welche auf 100 Gewichtstheile trockener Erde oder trockenen Humus

(1) Bull. soc. chim. [2] 18, 13. — (2) Pharm. J. Trans. [3] 8, 104.

(Torf u. s. w.) 10 bis 20 Th. gebrannten Gyps, 1 bis 5 Th. Alaun, 1 bis 5 Th. Vitriol und 1 bis 5 Th. Schwefelsäure enthält. Er will in dieser Weise einem Verluste an Ammoniak und Phosphorsäure entgegenwirken und zugleich die Excremente desinficiren. — G. Bischof (1) bespricht die Anwendbarkeit des ABC-Verfahrens (2) zur *Desinfection der Schleufsenwasser*. Nach einer Analyse von Crookes enthält das von dem niedergeschlagenen Dünger abfliefsende Wasser in 100000 Theilen noch 111·40 Th. fester Körper, darin 0·77 Th. organischen Kohlenstoffs, 1·16 Th. organischen Stickstoffs, 2·81 Th. Ammoniak, 14·4 Th. Chlor gelöst und 1·25 Th. mineralischer und 0·59 Th. organischer Stoffe suspendirt. Ein solches Wasser darf nach den Bestimmungen der englischen Flufscommissäre (Rivers' Commissioners) nicht ohne Weiteres in einen Flufs geleitet werden, namentlich die Menge des organischen Stickstoffs ist zu grofs (0·3 Th. in 100000 Th. Wasser sind zulässig). Bischof fand, dafs eine vollständige Reinigung des Wassers erreicht werden könnte, wenn man es durch Eisenschwamm filtrire, wie er bei der Reduction von Eisen ohne Anwendung von Schlacken erhalten wird. Er beobachtete, dafs Eisenschwamm im Stande ist Wasser zu zersetzen und den Sauerstoff des Wassers so zur Oxydation der organischen Substanzen disponibel zu machen. Ein kleiner Theil des Eisens wird vom Wasser (durch die in demselben enthaltene Kohlensäure) gelöst; in Lösung oxydirt sich das Eisen durch den Sauerstoff der Luft und das Eisenoxyd überträgt den Sauerstoff an die organischen Substanzen, oxydirt dieselben, um dann selbst wieder Sauerstoff aus der Luft aufzunehmen und schliefslich mit den nicht oxydirten organischen Körpern gemeinsam niederzufallen. Durch Eisenschwamm filtrirtes Wasser ist nach Völcker's Ausspruch „reiner als manches Trinkwasser.“ Cloaken-dünger.

(1) Chem. News 25, 217. — (2) Jahresber. f. 1870, 1178.

Fäulnifs.

F. Grace Calvert (1) stellte einige Versuche an über *Fäulnifs,* welche zu folgenden Resultaten führten : In Eiweifs, welches mit Wasser verdünnt vor dem Zutritt der Luft geschützt wird, entwickeln sich keine niederen Organismen. Stellt man solche Lösung an die Luft, nur während 15 bis 45 Minuten, so tritt nachher eine Entwicklung von Fäulnifsorganismen ein und zwar in um so lebhafterem Grade, je gröfser die Oberfläche war, die man der Luft dargeboten hat. Directe Versuche, bei denen Er Eiweifslösungen in geschlossenen Gefäfsen unter Luft, Sauerstoff, Kohlensäure, Stickstoff oder Wasserstoff aufbewahrte, zeigten Ihm, dafs Sauerstoff durchaus nöthig ist zur Entwicklung von Vibrionen. Schliefst man Eiweifslösungen, in denen schon Vibrionen vorhanden sind, von der Luft ab, so erzeugen die Vibrionen so viel Kohlensäure, dafs ihre Entwicklung dadurch gestört wird, sie kommen in einen Zustand der Ruhe. Läfst man aber nachher der Luft wieder freien Zutritt, so beginnen die Organismen wieder sich zu entwickeln. Calvert will auch beobachtet haben, wie aus den Monaden, die aus der Luft in die Eiweifslösungen kommen, Vibrionen und zuletzt Mikrozyma sich bilden.

Wirkungsweise der Antiseptica.

H. Böhnke-Reich (2) sucht in einer Abhandlung die Wirkungsweise der *Antiseptica* zu erklären, indem Er besonders auf das Conserviren von Leichen, von zoologischen und anatomischen Präparaten Rücksicht nimmt. — Sidney W. Rich (3) bespricht die Vorzüge der verschiedenen *desinficirenden Salze* unter gewissen Verhältnissen. Er berücksichtigt die Chloride und Sulfate von Eisen, Aluminium, Calcium und Natrium. Es sei aus der Abhandlung nur hervorgehoben, dafs Rich den Aluminiumsalzen vor allen

(1) Lond. R. Soc. Proc. **20**, 185; Chem. News **25**, 169; Compt. rend. **75**, 1015 u. 1119; Monit. scientif. [3] **2**, 1013. — (2) Arch. Pharm. [3] **1**, 299. — (3) Chem. News **26**, 196.

anderen den Vorzug giebt. — F. Grace Calvert (1) verglich die fäulnifswidrige Wirkung der verschiedenen *Antiseptica,* indem Er in Glasröhren, in denen 26 g einer Lösung von 1 Th. Eiweifs in 4 Th. Wasser enthalten waren, 0·026 g von den verschiedenen Conservirungsmitteln brachte. Eine Reihe solcher Röhren wurde im Freien aufbewahrt, eine zweite im Laboratorium; es zeigte sich, dafs im Freien kaum die halbe Zeit nöthig war, um in dem Eiweifs Organismen entstehen zu lassen, als im Laboratorium. Täglich wurden die Flüssigkeiten in den Röhren mikroskopisch untersucht und Calvert stellte fest, nach welcher Zeit Er zuerst die Entwicklung von Fungus, nach welcher Zeit aber Vibrionen beobachtete. Nach den Resultaten stellt Er die Antiseptica in folgende Klassen: Wirkungsweise der Antiseptica.

1) Substanzen, welche weder Fungus noch Vibrionen entstehen lassen: *Carbolsäure, Kressylsäure.*

2) Substanzen, welche Fungus sich entwickeln lassen, aber das Leben der Vibrionen unterdrücken: *Chlorzink, Quecksilberchlorid.*

3) Substanzen, welche Fungus keine Entwicklung erlauben, aber Vibrionen sich entwickeln lassen: *Kalk, Chininsulfat, Pfeffer, Terpentinöl und Blausäure.*

Chlorkalk zeigt erst eine fäulnifswidrige Wirkung auf thierische Substanzen, wenn er in gröfserer Menge, als oben angedeutet, benutzt wird. *Arsenige Säure* verhinderte viel länger die Entwicklung von Vibrionen (30 Tage), als die von Fungus (9 Tage).

Dieselben Versuche wurden wiederholt unter Ersetzung des Eiweifses durch Leim. Es wurden im Wesentlichen dieselben Resultate erzielt, auffallend aber war, dafs Eisenvitriol die Entwicklung von Organismen im Leim vollständig hinderte, während er dem Eiweifs gegenüber nicht so kräftig gewirkt hatte.

(1) Lond. R. Soc. Proc. **20**, 187 u. 191; Chem. News **25**, 151 u. 157.

Wirkungsweise der Antiseptica.

Calvert brachte sodann auch $^1/_{1000}$ von den antiseptisch wirkenden Substanzen in eine Lösung von Eiweifs, welche schon Vibrionen enthielt. Er beobachtete die unmittelbare Wirkung des Zusatzes und stellte nachher durch tägliche Beobachtungen fest, ob die Vibrionen sich weiter entwickelten oder nicht. Er theilt nach diesen Versuchen die Antiseptica in folgende Klassen :

1) Vibrionen tödtend und ihre Entwicklung durchaus verhindernd wirkt allein *Kressylsäure*.

2) Sofort die Bewegung sämmtlicher vorhandenen Vibrionen hemmend und nachher nur einzelnen Vibrionen Entwicklung gestattend wirken : *Carbolsäure, Chininsulfat, Chlorzink und Schwefelsäure*.

3) Substanzen, welche die Vibrionen stören, sie jedoch nicht tödten, immerhin aber eine geringere Entwicklung dieser Organismen zulassen, als sie in Eiweifslösungen eintritt, welche frei von antiseptischen Substanzen gehalten wurde : *Pikrinsäure, Sulfocarbolat von Zink*.

4) Substanzen, welche die Vibrionen nur vorübergehend stören : *Aluminiumchlorid, schweflige Säure und Blausäure*.

5) Substanzen, welche ohne alle Wirkung auf die Vibrionen bleiben : *arsenige Säure, Kochsalz, Chlorcalcium, Kaliumchlorat, Gyps, saures Calciumsulfit, saures Natriumsulfit, Calciumphosphat, Terpentinöl, Pfeffer*.

6) Substanzen, welche die Entwicklung der Vibrionen befördern : *Kalk, Holzkohle, Kaliumpermanganat, Natriumphosphat, Ammoniak*.

Chloralum.

Alex. Müller (1) untersuchte das flüssige und feste im Handel als Desinfectionsmittel vorkommende *Chloralum*.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 519; Dingl. pol. J. **205**, 171.

Chloralum.

Die Flüssigkeit enthielt :		Das Pulver enthielt :	
16·0 Proc.	Chloraluminium	20·9 Proc.	Wasser
1·7 „	Chlorcalcium	13·4 „	Chloraluminium
0·1 „	Alkalisulfat	4·1 „	Aluminiumsulfat
1·2 „	Salzsäure	9·1 „	Calciumsulfat
80·9 „	Wasser	14·1 „	Natriumsulfat
		15·5 „	Thonerde (in HCl löslich)
		13·5 „	Kaolin
		9·4 „	Kieselsäure.

Müller glaubt, daſs diese Producte in Sodafabriken dargestellt werden zur Beseitigung von Salzsäure. Rohe Salzsäure läſst man nach Seiner Ansicht auf schwach gerösteten Porcellanthon einwirken, um sofort das flüssige Chloralum zu bekommen. Das in Salzsäure nicht Gelöste wird mit Kochsalz und Schwefelsäure oder mit dem Rectifikationsrückstande der rohen Säure bei gelinder Temperatur getrocknet und liefert so das Chloralumpulver. — A. Fleck (1) untersuchte die verschiedenen von der „Chloralum-Company" in London in den Handel gebrachten Präparate.

1. Flüssiges Chloralum :		2. Chloralumpulver :	
82·32 Proc.	Wasser	0·72	Chlorarsen
0·15 „	Chlorblei	0·55	Chlorblei
0·10 „	Chlorkupfer	0·37	Chlorkupfer
13·90 „	Chloraluminium	52·43	Chloraluminium
0·42 „	Chloreisen	1·55	Chloreisen
3·11 „	Chlorcalcium (u. Gyps)	11·51	Chlorcalcium
100·00.		0·72	Gyps
		32·15	Thon u. Kieselsäure
		100·00.	

3. Chloralumwolle oder Watte enthielt in 35 g 1·73 g trockenes oder 9·80 g flüssiges Chloralum.

Fleck erklärt die Fabrikation der Präparate so, daſs Thon mit roher Salzsäure behandelt würde, die Lösung dann als flüssiges, der getrocknete Rückstand als festes Chloralum in den Handel käme. Fleck verglich die desin-

(1) Deutsche Industriezeitung 1872, Nr. 5 in Dingl. pol. J. 203, 228; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. 21, 233.

Chloralum ficirende Wirkung des Chloralums (1) mit der von anderen Metallsalzen und kam zu dem Resultate, dafs die Wirkung der Desinfectionsmittel durch folgende Zahlen sich ausdrücken liefsen: Chlorkalk desinficirt 100·0 Proc. Fäulnifsstoffe, Aetzkalk 84·6, Alaun 80·4, Eisenvitriol 76·7, Chloralum 74·0, Chlormagnesium 57·1. Danach ist das Chloralum ein Desinfectionsmittel, welches durch die viel billigeren Alaun und Eisenvitriol in der Wirkung übertroffen wird; da aufserdem das Chloralum durch den Gehalt an Arsen, Blei, Kupfer giftig wirken kann und zu einem schwindelhaft hohen Preise verkauft wird, so stellt es Fleck in die Reihe der „unpreiswürdigen Geheimmittel."

Carbolsäure. P. C. Plugge (2) spricht Sich über die fäulnifswidrige Wirkung der Carbolsäure sehr günstig aus. Die zur Vernichtung von Fäulnifsorganismen anzuwendende Lösung von Carbolsäure sollte mindestens 1 Proc. dieser Substanz enthalten.

Chlorkalk. Alb. Eckstein (3) empfiehlt den *Chlorkalk als Desinfectionsmittel* für Aborte, Senkgruben u. s. w. in einen Sack aus vegetabilischem Pergament gehüllt in die zu desinficirende Flüssigkeit zu hängen. Der Chlorkalk wirkt dann langsamer und nachhaltiger, ohne die die Respirationsorgane stark belästigenden Chlordämpfe zu entwickeln. Zwei Pfund Chlorkalk, in dieser Weise angewandt, genügten, um einen Abort, den täglich etwa 100 Personen benutzten, 9 Tage zu desinficiren, ein Resultat, was mit keinem anderen Desinfectionsmittel zu erreichen war, wie vergleichende Versuche zeigten.

Chloralhydrat. In einer Mittheilung von der chemischen Fabrik in Berlin (vormals E. Schering) (4) wird darauf aufmerksam

(1) Vgl. Jahresber. f. 1870, 1174; f. 1871, 1068. — (2) Deutsche Industriezeitung 1872, Nr. 34 in Dingl. pol. J. **205**, 493; Am. Chemist **3**, 183. — (3) Wochenschrift des nieder-österreichischen Gewerbevereins 1872, Nr. 47 in Dingl. pol. J. **206**, 423. — (4) Industrieblätter 1872, Nr. 3 in Dingl. pol. J. **204**, 261.

gemacht, dafs das *Chloralhydrat als Conservirungsmittel* sehr gute Dienste leistet. Nach Versuchen von E. Jacobsen genügte 1/2 Proc. Chloralhydrat, um eine concentrirte Auflösung von getrocknetem Eieralbumin in Wasser lange Zeit (?) vor dem Faulen zu bewahren. In der Mittheilung wird versucht, die Wirkung des Chloralhydrats so zu erklären, dafs die Zersetzungsproducte desselben, Chloroform und Ameisensäure, einerseits die Fäulnifs erregenden Organismen tödten, andererseits die bei der Fäulnifs auftretenden alkalisch reagirenden Substanzen neutralisiren.

In einem Berichte (1) über die *Desinfection in Paris während der Belagerung* wird erwähnt, dafs man vorzügliche Resultate erzielte durch Räuchern mit Untersalpetersäure. 2 l Wasser mit 1500 g Salpetersäure und 300 g Kupferspänen zusammengestellt in einem irdenen Topfe von 8 bis 10 l Inhalt, reichten aus, um einen Raum von 30 bis 40 cbm dauernd zu desinficiren. Ebenso wurde die vorzügliche Wirkung der Carbolsäure erkannt, namentlich wenn sie mit Wasser gemischt zum Bespritzen von Gegenständen, zum Berieseln von Leichen u. s. w. angewandt wurde. Das Wasser braucht nur 1/4000 seines Gewichtes an Carbolsäure zu enthalten. Die Carbolsäure zeigte sich dem Chlorkalk weit überlegen, sehr gute Dienste aber leistete freies Chlor. Nach einem Vorschlage von Regnault stellte man Chlor dar, indem man Chlorkalk in einen Sack von dichtem Zeug einnähete und diesen dann in Salzsäure legte, so dafs die Reagentien langsam auf einander wirken mufsten. Desinfection in Paris.

C. Junghaus (2) berichtet über die *Desinfection der Schlachtfelder in Frankreich.* Nach Seinen Beobachtungen ist es das zweckmäfsigste, die Leichen und die sie umgebende Erde sobald als möglich mit Lösungen von Eisen- Desinfection von Schlachtfeldern.

(1) Le Bulletin du Musée de l'Industrie in Chem. News **25**, 306; Dingl. pol. J. **203**, 326. — (2) Dingl. pol. J. **199**, 79; Chem. News **26**, 5.

vitriol oder Manganlaugen zu tränken. Hat die Entwicklung von übelriechenden Gasen schon begonnen, so wirkt Chlorkalk am besten. Carbolsäure verzögert die Fäulnifs, übt aber eine unmittelbare Desinfection faulender Substanzen nicht aus.

Animalische Nahrungsmittel und Abfälle. Fleisch.

Aus einer Mittheilung von J. Nefsler (1) über das *Salzen des Fleisches* sei hier angeführt, dafs man zweckmäfsig auf 1 Centner Fleisch 6 Pfund Salz, 3 Loth Salpeter und 1 Pfund Zucker verwendet. Soll das Fleisch in Lake gesalzen werden, so löst man die obigen Mengen der Conservirungsmittel in 36 Pfund Wasser auf. Nefsler warnt vor zu grofsen Mengen von Salpeter. Er empfiehlt, das Fleisch zuerst trocken mit dem obigen Gemische einzureiben und wenn es Lake gezogen hat das Salzen zu vollenden durch Aufgiefsen einer Lösung der Conservirungsmittel. Nach dieser Methode wird einerseits dem Fleisch nicht zu viel von seinen löslichen Bestandtheilen entzogen, auf der anderen Seite wird es nicht zu sehr mit Flüssigkeit beladen, so dafs das Räuchern (Entwässern) schnell verläuft. — H. Endemann (2) bespricht die Mängel der bisher üblichen Methoden der *Conservirung von Fleisch*, weist darauf hin, dafs in Liebig's Fleischextract die eigentlichen Nährstoffe des Fleisches nicht enthalten wären und theilt mit, dafs es Ihm gelungen sei, das ganze Fleisch dauernd haltbar zu machen, indem Er es in Streifen zerschnitten in einem filtrirten Luftstrom bei 140° F. (60° C.) trocknet und nachher in Pulver verwandelt. — Sacc (3)

(1) Dingl. pol. J. **205**, 494. — (2) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. **21**, 568; Am. Chemist **2**, 265; Chem. News **25**, 211. — (3) Compt. rend. **75**, 195; Dingl. pol. J. **206**, 53.

Fleisch.

wendet *Natriumacetat* an *zum Conserviren von Nahrungsmitteln.* Fleisch wird in Fässern schichtenweise auf einander gelegt, indem man zwischen je zwei Schichten Natriumacetat einstreut. Durch öfteres Umlegen der Fleischstücke sorgt man für gleichmäſsige Imprägnation. Schlieſslich wird das Fleisch getrocknet oder in einer Lösung von 1 Th. Natriumacetat in 3 Th. Wasser aufbewahrt. Ein Theil der Lake muſs dem Fleisch bei der Zubereitung zugesetzt werden, man läſst vorher aus der concentrirten Flüssigkeit Natriumacetat auskrystallisiren. Das Fleisch wird vor dem Kochen 12 bis 24 Stunden in eine verdünnte Salmiaklösung (10 g Salmiak in 1 l Wasser) gelegt, es bilden sich dabei Kochsalz und Ammoniumacetat, welche dem Fleische einen angenehmen, frischen Geschmack ertheilen. — Gemüse, Schwämme, Kartoffeln lassen sich ganz so wie das Fleisch conserviren, nur müssen diese Nahrungsmittel vorher gekocht werden, damit sie von der Salzlösung durchdrungen werden.

Molkerei-producte.

Völcker (1) stellte die Analysen von *Milch, Rahm, Butter, Molken,* frischem *Käsegerinnsel* und fertigem *Käse* zusammen. — A. Hirschberg (2) stellte Versuche an über die *conservirende Wirkung von Borsäure auf Milch und Bier.* Borsäure wurde unter der Bezeichnung *Aseptin* zuerst in Schweden zur Conservirung der Milch benutzt. Hirschberg beobachtete, daſs frische Milch auf Zusatz von Borsäure (auf 1 kg Milch 1 g Borsäure) erst nach 120 Stunden deutlich sauer geworden war, daſs aber in dieser langen Zeit eine nur unbedeutende Rahmabscheidung stattfand. Borsäure ist also zu benutzen zum Verhüten des Sauerwerdens der Milch, aber nicht zur Beschleunigung der Rahmgewinnung. — Wenn man auf 1 Flasche Bier 1 g Borsäurepulver anwendet, wird auch das Bier vor

(1) Am. Chemist **2**, 405. — (2) Arch. Pharm. [2] **150**, 45; Dingl. pol. J. **205**, 278.

Säuerung bewahrt, locker vorschlossen konnte Hirschberg so conservirtes Bier fast zwei Monate aufbewahren, bis es ungeniefsbar wurde.

Albumin.

Edm. Campe (1) schildert die Fabrikation von *Blut- und Eieralbumin.* Zur Erzielung eines guten farblosen Blutalbumins ist es nöthig, das Blut möglichst rasch nach dem Coaguliren auf Siebe zu bringen zur Gewinnung des Serums. Man stellt aus dem Serum Naturalbumin (ohne Glanz) dar, indem man es mit 0·25 Proc. Terpentinöl eine Stunde lang schlägt und nach dem Trennen von der Schaumdecke bei einer Temperatur von etwa 40° R. trocknet. Um Patentalbumin (mit Glanz) zu erhalten, benutzt Campe auf 1 Centner Serum $6^2/_3$ Quentchen englische Schwefelsäure und $12^1/_2$ Loth Essigsäure (1·040 spec. Gew.). Beide werden mit einander gemischt, dann mit 6 Pfund Wasser verdünnt und in das Serum eingerührt. Darauf wird das Serum mit Terpentinöl geschlagen (auf 1 Centner Serum $^1/_4$ Pfund Terpentinöl). Das geklärte Serum wird wie oben verarbeitet, nur wird, um jede Spur von saurer Reaction zu entfernen, eine kleine Menge von Ammoniak vor dem Trocknen zugesetzt. Aus dem röthlichen Serum wird ein zweites, aus den Blutkuchen durch Durchkneten mit Wasser ein Serum zu einem dritten Product erhalten; der ausgeknetete Blutkuchen dient zur Düngerfabrikation. Die Fabrikation von Eieralbumin hält Campe jetzt nicht mehr für lucrativ. Man mufs die Eier möglichst frisch verwenden, weil nur dann die Trennung von Eiweifs und Dotter gut gelingt; Kalkeier sind nicht zu benutzen. Das Eiweifs wird genau verarbeitet, wie oben das Blutserum. Die Eidotter müssen an Lederfabrikanten verkauft werden, man conservirt sie am besten mit arsens. Natron. 100 Th. Eidotter verlangen zur Conservation 2 Th. arsens. Natron und 12 Th. Kochsalz.

(1) Dingl. pol. J. **206**, 56; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. **21**, 534.

Mège-Mouriez (1) verarbeitet Talg in folgender Weise auf *künstliche Butter*. 1000 kg frischer Talg werden zerschnitten und zerquetscht mit 300 kg Wasser, in welchem 1 kg Soda oder Pottasche gelöst ist, zugleich mit einem Schafsmagen auf 40 bis 45° C. erwärmt. Nach 1 bis 2 Stunden sind die Häute des Talgs gelöst, die Fette liegen frei, so dafs man nach gehörigem Waschen mit Wasser, wobei eine Temperatur von 45° C. nicht überschritten werden darf, durch kaltes Pressen das Stearin von dem halbflüssigen Gemenge von Oleïn und Margarin trennen kann. Schon dieses Oleomargarin kann sehr wohl zu Speisezwecken verwendet werden. Man kann ihm aber leicht die vollständige Constitution der Butter geben. 50 kg des Oleomargarins werden geschmolzen, mit 25 l frischer Milch und 25 kg Wasser gemischt, mit dem man vorher 100 g fein zerschnittenes Kuheuter einige Zeit digerirt hat. Das Gemisch bringt man in ein Butterfafs. Nachdem es hier eine Viertelstunde geschlagen ist, ist der Inhalt des Fasses in eine rahmartige Emulsion verwandelt, welche nach längerem Schlagen eine Butter liefert, die von guter frischer Butter weder durch die chemische Zusammensetzung noch durch die sonstigen Eigenschaften zu unterscheiden sein soll. Künstliche Butter.

W. Laut Carpenter (2) schildert das von J. C. A. Bock in Copenhagen erfundene Verfahren zur *Fettzersetzung*. Bock wurde zu Seiner Methode geführt durch mikroskopische Beobachtungen. Er fand, dafs das Neutralfett aus kleinen, von Eiweifshüllen umgebenen Kügelchen bestehe und dafs bei der Zersetzung der Fette zuerst dieses Eiweifs entfernt werden müfste. Er wendet dazu concentrirte Schwefelsäure an, die Er bei bestimmter Temperatur während einer gewissen Zeit mit dem Fette in Berührung Fettverarbeitung.

(1) Monit. scientif [3] 3, 740; Pharm. J. Trans. [3] 3, 284. — (2) Chem. News 26, 88; Dingl. pol. J. 205, 560.

läfst. Die aus den Hüllen herausgetretenen Neutralfette sind nun in einem Zustande, in dem sie leicht durch Kochen mit Wasser zersetzt werden. Mit Hülfe des Mikroskops kann man das Fortschreiten dieser Zersetzung verfolgen. Die nun braun gefärbten Fettsäuren werden durch oxydirend wirkende Substanzen entfärbt, dann mit Wasser gewaschen, schliefslich kalt und warm geprefst. Man soll bis zu 94 Proc. des Neutralfettes an Fettsäuren erhalten und zwar eine sehr feste hochschmelzende Stearinsäure und eine zur Seifenfabrikation sehr geeignete Oelsäure.

Schmierseifen. H. Vohl (1) führte Untersuchungen durch über *Schmierseifen.* Die Schmierseifen sind Kaliseifen, die man aus flüssigen Fetten oder aus der Oleïnsäure darstellt. Letztere Seifen werden in der Technik vorgezogen als fettsäurereicher (frei von Glycerin). Die Fette können mit 10 Proc. Harz vermischt werden, Kali kann zum Theil durch Natron (gute Schmierseifen enthielten 1·5 bis 2 Proc. Natron) ersetzt werden, ohne die Güte der Seife zu schädigen. Vielfach aber wird die Schmierseife gefälscht durch Wasserglas, Infusorienerde oder Stärkemehl. Den Zusatz von kieselsäurehaltigen Substanzen zu der Seife hält Vohl für höchst schädlich. Er stellte durch Versuche fest, dafs die Kieselsäure aus solchen Seifen in die Gewebe eingeht und dafs sie beim Waschen wie ein Schleifmittel die Faser stark angreift. Thierische Faser wird von solchen Seifen auch chemisch (unter Entwickelung von Ammoniak und Bildung von Schwefelmetall) angegriffen. Schliefslich giebt Vohl die Methoden an, die Er benutzt, um in Seifen den Gehalt an Wasser, Glycerin, Fettsäure, Alkali, Harz, Kieselsäure und Stärke zu bestimmen und theilt eine Reihe von Seifenanalysen mit.

Harzseife. Alfr. G. Anderson (2) hebt in einer Notiz hervor,

(1) Dingl. pol. J. **204**, 53; Arch. Pharm. [3] **1**, 141. — (2) Chem. News **26**, 263.

dafs ein *Harzzusatz zu Seife* nicht als Fälschung aufgefafst werden könnte, viele Consumenten wollten nur Seife, welche 25 bis 30 Proc. Harz enthielte.

Beseitigung von freiem Alkali in Seifen. Mialhe (1) schlägt vor, den auf kaltem Wege hergestellten glycerinhaltigen *Seifen* ihren Gehalt an freien Alkalien dadurch zu nehmen, dafs man sie in dünne Stücke vertheilt mit gasförmiger Kohlensäure behandelt. Durch diese werden die freien Alkalien in Dicarbonate verwandelt und üben so die ätzende Wirkung nicht mehr aus.

Wasserglasseife. Guido Schnitzer (2) spricht über die Anwendung von *Natronwasserglas in der Seifenfabrikation.* Er macht darauf aufmerksam, dafs Talg- und Oelseifen schon an sich fest genug wären, sie haben keinen Zusatz von Wasserglas nöthig, dagegen Palmöl- und Cocosnufsölseifen werden häufig mit bedeutenden Mengen von Wasserglas versetzt. Schnitzer theilt die Analysen zweier solcher Toiletteseifen aus einer Wiener Fabrik mit :

1.	12 Natron,	10 Kieselsäure,	30 Wasser,	48 Fettsäure.
2.	12·5 „	8·5 „	33·0 „	46·0 „

Er giebt an, dafs solche Seifen auf dem Wege der sogenannten kalten Verseifung hergestellt werden. 180 Th. Palmöl werden auf 33 bis 35° R. erwärmt, dann in die geschmolzene Masse 100 Th. Natronlauge von 38° B. eingerührt, bis die Mischung homogen erscheint, endlich giebt man unter fortwährendem Umrühren 140 Th. Natronwasserglas von 36° B. zu. Das Gemisch kann man zweckmäfsig mit Anilinfarben färben, die man am besten in Glycerin auflöst. Fuchsin, in wenigen Tropfen zur Färbung benutzt, ist erst nach einigen Tagen in der erstarrten Seife erkenntlich. — Versuche, welche Schnitzer anstellte, um das Verhältnifs von Sand und Soda zu erfahren, welches ein möglichst kieselsäurereiches und doch lösliches Wasserglas lieferte,

(1) Compt. rend. **75**, 1514. — (2) Dingl. pol. J. **203**, 129 u. 247; Monit. scientif. [3] **2**, 350.

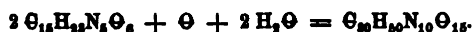
Wasserglasseife. führten Ihn dazu, 180 Th. Sand und 100 Th. (91·0 procent.) Soda als das geeignetste Gemisch zu empfehlen. Die Lösung des daraus geschmolzenen Wasserglases enthält auf 1 Gewichtstheil Natron 2·9 Gewichtsth. Kieselsäure. — Die Schmelze löst sich nicht ganz in Wasser auf, es hinterbleibt ein schlammiger pulveriger Rückstand. Kocht man denselben mit verdünnter Natronlauge, so kann man eine concentrirte Wasserglaslösung erhalten. In einer solchen Wasserglaslösung, welche 40° B. zeigte, fand Schnitzer das Verhältniſs von Natron zu Kieselsäure wie 1 : 1. Die Lösung lieſs beim Erkalten Krystalle sich abscheiden von der Zusammensetzung $NaO.SiO_2 + 8HO$. W. v. Schelhaſs (1) fand in einer aus den vereinigten rheinischen Wasserglasfabriken stammenden *Wasserglascomposition* 12·00 Proc. Fettsäuren, 18·07 Kieselsäure, 7·12 Natron, 2·84 Glycerin, 59·95 Wasser. Er ist der Ansicht, daſs die Kieselsäure in diesem Waschpräparate auf das Gewebe nicht so schädlich einwirken kann, wie bei der Anwendung von reinem Wasserglas.

Gerberei. A. Reimer (2) stellte umfangreiche Untersuchungen an, um eine wissenschaftliche Begründung der *Gerberei* zu ermöglichen. Es gelang Ihm, aus der Haut eine Substanz zu isoliren, welche das Zusammenkleben der Hautfasern bewirkt. Da bei der Gerberei diesem Zusammenkleben entgegengewirkt wird, bietet diese Substanz groſses Interesse. Der Körper (Reimer nennt ihn *Coriin*) wird reiner Haut durch Kalkwasser oder Kochsalzlösung entzogen; beim Neutralisiren der Lösung, im letzten Falle auf Zusatz von geringen Säuremengen, entsteht ein flockiger Niederschlag, der mit Aether entwässert und bei 120° C. getrocknet bei der Elementaranalyse die Zusammensetzung zeigte: $\Theta_{30}H_{50}N_{10}\Theta_{15}$. Das Coriin löst sich in alkalischen Flüssig-

(1) N. Rep. Pharm. **21**, 554. — (2) Dingl. pol. J. **205**, 143, 248, 358, 457, 580.

keiten, wird durch Neutralisiren derselben mit Säuren gefällt, ist aber im Ueberschufs von Säuren wieder löslich. Die Substanz zeigt nicht die Reactionen der Eiweifskörper. Aus alkalischer Lösung wird Coriin durch Alaunlösung gefällt, Ueberschufs von Alaun löst den Niederschlag wieder auf. Eisenchlorid fällt Coriin nicht, basisches Eisenoxydsulfat aber schlägt Coriin vollständig nieder. Eichengerbsäure fällt Coriin aus saurer Lösung; aus alkalischer Lösung wird Coriin erst gefällt, wenn die Gerbsäure in solcher Menge zugesetzt wurde, dafs sie als Säure zu wirken beginnt. Gallusgerbsäure verhält sich analog. — Durch Behandlung der reinen Haut mit Essigsäure geht eine andere Substanz in Lösung, die Bindegewebsfaser selbst wird dabei zum Theil aufgequellt, zum Theil gelöst. Beim Neutralisiren der sauren Lösung erhält man einen flockigen, in Kalkwasser nicht löslichen Niederschlag, dem durch längeres Digeriren mit Kalkwasser kleine Mengen von Coriin entzogen werden können. In Alkalien ist diese Substanz löslich. Gegen Gerbsäure und Eisensalze verhält sich dieser Körper wie Coriin. Die Analyse des durch Aether entwässerten und dann bei 120° C. getrockneten Niederschlags führte zu der Formel $C_{15}H_{23}N_5O_6$. Er hat somit dieselbe Zusammensetzung wie das von Cramer (1) aus der Seide isolirte Fibroïn, Reimer nennt deshalb den der Haut durch Essigsäure entziehbaren Körper *Hautfibroïn*. Ob Coriin und Hautfibroïn in einander übergehen können, will Reimer nicht entscheiden; Er macht aber darauf aufmerksam, dafs ein solcher Uebergang möglich wäre nach der Gleichung:

Gerberei.



$$2\,C_{15}H_{23}N_5O_6 + O + 2\,H_2O = C_{30}H_{50}N_{10}O_{15}.$$

Wasser bewirkt bei höherer Temperatur schneller als bei niederer die Bildung von Leim aus der Haut. — Alkalische Flüssigkeiten lösen aus der Haut Coriin, bewirken dadurch

(1) Jahresber. f. 1864, 628; f. 1865, 653.

Gerberei. Lockerung der Haut und erleichtern die Entfernung der Haare. Beim „Schwitzen“ der Haut bildet sich Ammoniak, welches dieselbe Wirkung ausübt. — Säuren, namentlich verdünnte organische Säuren (gegohrene Weizenkleie oder gebrauchte Lohe), neutralisiren die alkalischen Substanzen, wirken nachher aber selbst schwach lösend auf das Bindegewebe, bringen dadurch eine Lockerung hervor, bei der die Haut weniger angegriffen wird, als durch Kalk. Alaun wird von der Haut nicht als solcher aufgenommen, sondern es wird dem Alaun durch die Haut Aluminiumsulfat entzogen, Kaliumsulfat geht in die Lösung über. Coriin wird bei der Behandlung der Haut mit Alaun nicht gefällt. — Haut wird durch alkalische Kochsalzlösungen nicht gegerbt; neutrale Kochsalzlösungen bewirken eine Fällung des Coriins und damit Gare der Haut erst wenn sie nahezu gesättigt sind; saure Kochsalzlösungen wirken schon von mittlerer Concentration gerbend. — Kochsalz mit Alaun gleichzeitig angewandt befördert das Eindringen der Alaunlösung in die Haut und bewirkt die Abscheidung einer Verbindung des Coriins mit basischem Aluminiumsulfat in der Haut. Aehnlich unterstützt Kochsalz die Wirkung von Aluminiumsulfat und Aluminiumacetat auf die Haut. Namentlich die Anwendung von Aluminiumacetat in der Gerberei empfiehlt Reimer, weil von diesem Salze keine die Festigkeit des Leders beeinträchtigende Mineralsäure geliefert werden kann. — Eisen und Chromalaun zeigen mit und ohne Kochsalz angewandt gegen Haut dasselbe Verhalten, wie Aluminiumalaun. — Eisenchlorid wird von der Haut unzersetzt aufgenommen, das Coriin wird dadurch nicht gefällt; Eisenoxydsulfat läfst in der Haut ein basisches Eisensulfat sich abscheiden, durch welches zugleich das Coriin gefällt wird. — Eichengerbsäure wird von Coriin und Hautfibroïn in gleicher Weise gebunden und zwar um so viel mehr, je feiner diese Hautbestandtheile zertheilt sind. Gegenwart von Säuren (saure Brühen bei der Sohllederfabrikation) befördern das Aufquellen der Haut, deren

Bestandtheile aber können sich nicht auflösen, sie werden immer in dem Maſse, als das Aufquellen fortschreitet, von der Gerbsäure beschäftigt. — Die Art der Gerbsäurebindung vergleicht Reimer mit dem Fixiren von Farbstoffen auf thierischer Faser, in beiden Fällen liegt nach Ihm Flächenanziehung vor, keine chemische Vereinigung der Substanzen. — R. Wagner (1) veröffentlicht Beiträge zur Technologie der Gerbstoffe. Er weist zunächst darauf hin, daſs die verschiedenen Gerbstoffe so verschiedene Eigenschaften haben, daſs es nicht möglich ist, von dem reinen Tannin der Galläpfel ausgehend Methoden aufzustellen, um den Gerbstoffgehalt in allen Gerbmaterialien zu bestimmen. Sodann sucht Er Klarheit in die Waarenkunde des *Sumach* zu bringen. Er unterscheidet folgende Sumacharten : 1. Sicilianischer Sumach (Rhus coriaria). 2. Italienischer Sumach (Rhus coriaria, zuweilen mit Pistacia lentiscus gefälscht). 3. Spanischer Sumach (mehrere Rhusarten). a. Malaga- oder Priego-Sumach, b. Malina-Sumach, c. Valladolid-Sumach, d. Portugiesischer Sumach. 4. Tyroler Sumach (Rhus cotinus). 5. Französischer Sumach (Coriaria mystifolia), a. Fauvis, b. Donzère, c. Redoul oder Redon, d. Pudis, e. Algerischer Sumach (Rhus pentaphyllum). 6. Amerikanischer Sumach (Rhus glabrum, Rhus canadense, Rhus typhinum). 7. Schwedischer Sumach (Arbutus uva ursi, vielfach vermischt mit Vaccinium Vitis idaea). In Sumach (aus Rhus coriaria) fand Wagner neben Gallussäure eine besondere Gerbsäure, die Er als „Sumachgerbstoff" bezeichnet. Tannin konnte aus Sumach nicht erhalten werden.

Gerberei.

(1) Aus deutsche Industriezeitung 1872, Nr. 10 u. 11 in Dingl. pol. J. 205, 137.

Vegetabilische Nahrungsmittel und Abfälle. Conservirung von Getreide.

Bussy (1) berichtet über Versuche, welche eine Commission der Pariser Academie anstellte, um Louvel's Methode der *Conservirung von Getreide im Vacuumapparat* (2) zu prüfen. Die Resultate lassen das Verfahren als vorzüglich erscheinen.

Mehlexplosion.

Von verschiedenen (3) Seiten werden Mittheilungen gemacht über *Mehlexplosionen* in Mühlen. Aus den Angaben folgt, dafs Funken, welche von den zufällig ohne Beschickung arbeitenden Mahlsteinen geliefert werden, den in der Luft verbreiteten Mehlstaub unter explosionsartigen Erscheinungen entzünden. Früher war es Sitte, das Getreide vor dem Mahlen zu befeuchten, in den grofsen Dampfmühlen, in denen die Explosionen vorkamen, geschieht das nicht. Mehl, welches nur auf 30° C. erhitzt ist, verbrennt beim Entzünden explosionsartig, wie der Bärlappsamen. Durch die Reibung der Mahlsteine an einander kann leicht eine solche Temperatursteigerung hervorgebracht werden, so dafs der geringste entstehende Funken genügt, die Verbrennung des Mehles einzuleiten.

Schrotbrod.

H. Vogel (4) weist in einer Abhandlung darauf hin, dafs das aus dem ganzen Weizenkorn dargestellte *Schrotbrod,* welches Mehl und Kleie enthält, nahrhafter und der Gesundheit zuträglicher sei, als das aus feinem weifsem Mehl gebackene.

Brodfälschung.

R. Fasbender (5) hat nahezu in derselben Zeit von denselben Bäckern Brod in Maastricht der analytischen Untersuchung unterworfen, wie H. Eulenburg und H. Vohl (6) und hat in der Asche desselben niemals Zinkoxyd oder Thonerde nachweisen können. Er hält es für einen „eigenen Zufall", dafs jenen beiden Analytikern gerade vergiftetes Brod in die Hände kam.

(1) Compt. rend. **74**, 421; Dingl. pol. J. **204**, 261. — (2) Jahresber. f. 1871, 1075. — (3) Dingl. pol. J. **204**, 78; **205**, 485; **206**, 417. — (4) Dingl. pol. J. **206**, 480. — (5) Dingl. pol. J. **206**, 475. — (6) Jahresber. f. 1870, 1192.

M. Hock (1) nahm neue Bestimmungen der *Längendimensionen von Stärkekörnern* vor und fand für Mikroskopische Prüfung von Stärke.

	Grenzwerthe	Häufigste Werthe
Bohnenstärke	0·0084 bis 0·0504 mm	0·019 bis 0·039 mm.
Maisstärke	0·0084 „ 0·0315 „	0·015 „ 0·020 „
Marantastärke	0·018 „ 0·070 „	0·027 „ 0·054 „

J. Wiesner und Jos. Hübl (2) stellten die *morphologischen Verhältnisse* einiger neuer oder noch wenig gekannter *Stärkesorten* fest. — J. Wiesner (3) machte neue Untersuchungen über die *Morphologie der Weizenstärke*. Er unterscheidet drei Arten von Stärkekörnern, grofse linsenförmige, kleine kugelig-polyëdrische, endlich zusammengesetzte, deren Bestandtheile die kleinen Körner sind. Der Durchmesser dieser Körper ist folgender in mm :

	Grofse Körner		Kleine Körner	
	Grenzwerthe	Häufigster Werth	Grenzwerthe	Häufigst. Werth
Triticum vulgare	— —	—	0·0022 bis 0·0082	0·0072
„ durum	0·0110 bis 0·0360	0·0261	0·0022 „ 0·0078	0·0072
„ turgidum	0·0176 „ 0·0411	0·0290	0·0025 „ 0·0082	0·0072
„ spelta	0·0154 „ 0·0396	0·0270	0·0025 „ 0·0079	0·0070
„ dicoccum	0·0111 „ 0·0301	0·0259	0·0018 „ 0·0068	0·0066
„ monococ.	0·0120 „ 0·0270	0·0195	0·0018 „ 0·0060	0·0058

Die zusammengesetzten Körner haben einen Durchmesser von 0·0324 mm, sie bestehen aus bis zu 25 Theilkörnern. Die Stärkekörner von Roggen und Gerste zeigten folgende Gröfse :

	Kleine Körner		Grofse Körner	
		Häufigster Werth		Häufigster Werth
Gerste	0·0016 bis 0·0064	0·0046	0·0108 bis 0·0328	0·0203
Roggen	0·0022 „ 0·0090	0·0063	0·0144 „ 0·0475	0·0369.

Die mikroskopische Messung reicht also aus, um Roggen- und Weizenstärke von einander zu unterscheiden. Gersten-

(1) Mikroskopische Untersuchungen von J. Wiesner, Stuttgart bei J. Maier, S. 77. — (2) J. Wiesner, Mikroskopische Untersuchungen, Stuttgart bei J. Maier, S. 55. — (3) Daselbst S. 71.

und Weizenstärke sind sehr schwer von einander zu unterscheiden.

Stärkezucker. C. Krötke (1) macht weitere (2) Mittheilungen über die Fabrikation von *Stärkezucker*. Stärkezucker, der zur Herstellung von Spirituosencouleur benutzt werden soll, mufs vollständig frei von Gummi und Dextrin sein, weil diese sonst die gefärbte alkoholhaltige Flüssigkeit trüben würden. Dextrinfreien Stärkezucker erlangt man nach folgender Methode : 500 kg trockene Stärke werden in 250 l Wasser vertheilt und diese Milch in ein siedendes Gemisch von 200 l Wasser und 15 kg Schwefelsäure (66° B.) eingetragen. Man kocht anhaltend bis zum Verschwinden der Jodreaction und kocht nachher noch zweimal so lange Zeit, als man dazu nothwendig gehabt hat. Man überzeugt sich durch Mischung einer Probe der siedenden Flüssigkeit mit 96 proc. Spiritus ($^5/_6$ Zuckerlösung, $^1/_6$ Spiritus) ob alles Dextrin beseitigt ist. Bleibt das Gemisch klar, so wird die gekochte Masse mit Kreide neutralisirt, filtrirt, eingedampft bis 36° B. (heifs gemessen), dann nochmals filtrirt und endlich in Lagerfässer gefüllt, in welchen die Masse fest wird. Diesen dextrinfreien Zucker verarbeitet Krötke auf *Spirituosencouleur*, indem Er 100 kg in einem Kessel schmilzt und unter Umrühren bis zum Kochen erhitzt. Dann werden auf die genannte Menge Zucker 3 kg Soda zugesetzt. Tritt nachher ein brandiger, die Augen stark reizender Dampf auf, so nimmt man Proben von der Couleur. Man läfst von einem Stabe einige Tropfen der Flüssigkeit in kaltes Wasser fallen. Die erstarrten Tropfen müssen spröde sein und dürfen nicht mehr süfs schmecken; der höchste Grad von Güte ist erreicht, wenn die Tropfen im Wasser zischen und wieder auf die Oberfläche des Wassers kommen. Schliefslich setzt man auf 100 kg Zucker zu der

(1) Dingl. pol. J. 204, 243. — (2) Jahresber. f. 1871, 1076.

fertigen Couleur 50 l Wasser zu, filtrirt die Lösung und lagert sie.

Zur Herstellung von *Biercouleur* (1) verwendet Krötke gewöhnlichen Stärkezucker, behandelt diesen genau wie oben den dextrinfreien, setzt nur statt der Soda Ammoniumcarbonat zu und zwar auf je 5 kg Zucker 100 g Ammoniumcarbonat.

Liebig'sche Suppe.

B. Hirsch (2) schlägt vor, die *Liebig'sche Kindersuppe* aus einem Extract zu erzeugen, das nach folgender Vorschrift hergestellt wird : 110 bis 115 g Kaliumbicarbonat, 3200 g Weizenmehl zweiter Qualität und 4000 g geschrotenes Gerstenmalz werden mit 14 bis 15 l weichen Wassers, nach vorhergegangener 1 bis 2stündiger Maceration, im Wasserbade unter Umrühren auf 64 bis 66° C. erwärmt und 3 bis 4 Stunden auf dieser Temperatur erhalten. Sodann wird durch ein feines Haarsieb geschüttet, der Rückstand mit 7 bis 8 l Wasser 1 Stunde lang in gleicher Weise behandelt wie das ursprüngliche Gemisch und der dabei bleibende Rückstand abermals mit 5 bis 6 l Wasser $^1/_2$ Stunde lang digerirt. Die erhaltene Lösung wird verdampft, bis in der heifsen Jahreszeit $8^1/_8$ bis $8^1/_2$, im Winter $9^3/_4$ bis 10 kg Extract übrig bleiben. Das dünnere Extract löst man in seinem gleichen Gewichte Wasser, von dem concentrirten löst man 5 Th. in 7 Th. Wasser auf. Von diesen Lösungen (1·18 bis 1·19 spec. Gew.) versetzt man bei dem Verbrauch 1 Vol. mit 2·5 Vol. Wasser und 4·5 Vol. Milch und reicht das Gemisch den Kindern bei einer Temperatur von 34 bis 36° C.

Oelextraction.

F. Fischer (3) theilt Seine Erfahrungen über die *Oelextraction mit Schwefelkohlenstoff* mit. Nach Seinen Beobachtungen leiden die Arbeiter durch die Schwefelkohlenstoffdämpfe durchaus nicht und die Rückstände (aus-

(1) Dingl. pol. J. **204**, 241. — (2) Arch. Pharm. [2] **149**, 214. — (3) Dingl. pol. J. **205**, 274; **206**, 158.

Oel-extraction. gezogenes Rapsmehl) werden als Viehfutter sehr gern verwerthet. Auf 100 kg extrahirter Oelsamen geht 0·5 kg Schwefelkohlenstoff verloren, theils durch Verdampfung, theils durch Bildung von CS (?) und Schwefelmetall. Die Rückstände enthalten durchschnittlich 2·5 Proc. Oel. Der Grad der Entfettung ist zunächst abhängig vom Alter der Oelsamen. Frische reife Samen lassen sich leichter ausziehen, als alte, bei letzteren ist eine viel weiter gehende Quetschung nothwendig, als bei ersteren. Die Zeit des Auslaugens, die Temperatur (zwischen 6 und 20° C.) und die Trockenheit des Schwefelkohlenstoffs sind auch sehr zu berücksichtigen. Feuchter Schwefelkohlenstoff giebt sein Wasser an die Samen ab und diese werden dann von dem Extractionsmittel nicht mehr gehörig durchdrungen.

Oelbleichen. C. Puscher (1) bleicht *Raps-, Mohn- und Leinöl*, indem Er auf 100 kg dieser Oele 2 kg einer Mischung von gleichen Gewichtstheilen 96 proc. Alkohols und englischer Schwefelsäure anwendet. Es soll bei Anwendung des Alkohols nicht eine so starke Verharzung der Oele eintreten, als wenn nur Schwefelsäure benutzt wird. Nach 24 bis 48 Stunden hat sich ein schwarzer Bodensatz abgelagert, von dem das Oel abgezogen wird, um schliefslich mit heifsem Wasser gewaschen zu werden.

Palmöl. A. Cameron (2) theilt Seine Beobachtungen über die *Verfälschung von Palmöl* mit. Reines Palmöl, aus dem Fleische der Früchte von Elais guineensis gewonnen, ist bis auf Spuren löslich in Aether, enthält 1 bis 3 Proc. hygroskopisches Wasser und 0·22 bis 0·44 Proc. Asche. Im Handel aber fand Cameron Palmöl, welches bis zu 20 Proc. in Aether unlösliche Bestandtheile, bis zu 73 Proc. Wasser und bis zu 3 Proc. anorganischer Substanzen enthielt.

(1) Dingl. pol. J. 205, 390. — (2) Pharm. J. Trans. [3] 2, 305.

C. Haughton Gill (1) giebt in einer Reihe von Vorträgen eine Schilderung der Zuckerindustrie. Namentlich interessant sind diese Vorträge durch eingehende Besprechung der Fabrikation von Zucker aus Zuckerrohr. Zuckerfabrikation.

C. A. Gößmann (2) bespricht in einer Reihe von Abhandlungen die *Cultur der Zuckerrübe* und berichtet eingehend über Vegetationsversuche, die Er auf dem Felde des Massachusets Agricultural College durchführte. Zuckerrübe.

J. Robert (3) schildert einige Verbesserungen an Seinem früher (4) erwähnten *continuirlichen Diffusionsapparat* zur Gewinnung des Rübensaftes. Ohne Zeichnungen sind die Veränderungen nicht zu beschreiben. Saftgewinnung.

A. Drummond und Sterry Hunt (5) *reinigen Zuckersäfte von Eisen,* indem Sie durch Schwefelbaryum oder Schwefelcalcium das Eisen als Schwefelmetall fällen und den Ueberschuß der Schwefelmetalle beseitigen durch Zusatz von Magnesiumsulfat, durch welches unlösliche Sulfate und sehr wenig beständiges Magnesiumsulfid gebildet wird. Entfärbung des Saftes.

Tessié du Mothay (6) schlägt folgende Methoden zur *Reinigung und Entfärbung der Zuckersäfte* vor : Dem Rübensafte werden 1 bis 2 Proc. Kalkhydrat zugesetzt; ist dadurch der Saft geschieden so wird eine solche Menge doppelt-schwefligs. Magnesia in die Lösung gebracht, daß etwa $^2/_3$ von dem nach der Scheidung in der Lösung gebliebenen Kalk gefällt werden. Zur Ausfällung der nnn noch in Lösung gebliebenen Erden benutzt Tessié doppeltschwefligs. Kalk oder schwefligs. Thonerde, oder Er fällt die Erden durch Kohlensäure. — Nach einer anderen Vorschrift bringt Er zuerst nur 1 Proc. Kalkhydrat in den

(1) Chem. News **25**, 27, 39, 52, 78, 104, 111. — (2) Am. Chemist **2**, 341, 378, 413; **3**, 11, 18, 64. — (3) Dingl. pol. J. **203**, 190. — (4) Jahresber. f. 1871, 1078. — (5) Scientific American Januar 1872, 67; Dingl. pol. J. **203**, 325. — (6) Journ. des fabricants de sucre 1872 in Dingl. pol. J. **206**, 499.

Rübensaft, beseitigt den Kalk wie oben angedeutet durch Sulfite. Darauf aber führt Er nochmals $^1/_2$ bis 2 Proc. Kalk in den Saft und verfährt wieder wie oben angegeben. Um die braune Färbung, welche der aus Melasse mit Baryt dargestellte Zucker zu besitzen pflegt, zu beseitigen, zersetzt Tessié das Baryumsaccharat durch Kohlensäure, bis die Lösung noch 2 bis 3 Proc. Baryt enthält; dieser letzte Rest wird abgeschieden durch Sulfite in der obigen Weise.

Thierkohle. Gräger (1) beschreibt eine Methode zur Gewinnung von reiner *Thierkohle* aus Beinschwarz. Er kocht die gemahlene Kohle mit einer vier- bis fünfprocentigen Sodalösung, dann mit Wasser, behandelt sie darauf wiederholt mit Salzsäure bis zur Entfernung von allem Calciumphosphat und wäscht schliefslich mit Wasser bis zum Aufhören der sauren Reaction.

Wirkung der Knochenkohle. H. Schwarz (2) stellte Versuche an über die *Absorptionskraft der Knochenkohle.* Er benutzte Lösungen von Indigschwefelsäure und von Indigcarmin (Natriumsalz) und liefs diese in der Kälte und bei Siedhitze auf frische Knochenkohle, auf weifsgebrannte Knochenasche, auf mit Salzsäure ausgezogene Knochenkohle, endlich auf eine Kohle einwirken, welche durch Glühen von mit Zucker oder Leim imprägnirter Knochenasche erhalten war. Alle diese Substanzen entnahmen der sauren Indigolösung gröfsere Mengen von Farbstoff, als der neutralen, alle wirkten in der Siedhitze energischer als in der Kälte. Frische Knochenkohle, Knochenasche, mit Salzsäure ausgezogene Kohle und mit Zucker oder Leim regenerirte Kohle verhielten sich in ihrem Absorptionsvermögen zu einander wie 100 : 26·8 : 56·6 : 46. — E. Wernekinck (3) versucht eine neue *Theorie der Wirkung der Knochenkohle* in den Zuckerfabriken aufzu-

(1) Pol. Notizbl. 1872, Nr. 22 in Dingl. pol. J. **206**, 472. — (2) Dingl. pol. J. **205**, 430. — (3) Dingl. pol. J. **203**, 60.

stellen. Er will die Wirkung der Kohle erklären durch die Gase, welche durch die Flächenanziehung in der Kohle verdichtet sind. Die den Saft entkalkende Kohlensäure nimmt Er in der Kohle „vielleicht flüssig" an, Sauerstoff und Stickstoff der Luft in so comprimirtem Zustande, dafs der Sauerstoff energisch oxydirend auf die Farbstoffe der Zuckerlösungen wirke und diese dadurch bleiche, der Stickstoff aber beim Dämpfen der Kohlenfilter sich „mit den Bestandtheilen des Wassers zu Ammoniak" vereinige.

Es ist um so weniger nöthig, diese sogenannte neue Theorie näher zu beleuchten, als C. Scheibler (1) in einer scharfen Kritik der Arbeit von Wernekinck zeigt, dafs das Richtige in derselben längst bekannt ist.

Wiederbelebung der Knochenkohle.

Fr. Knapp (2) schlägt vor, die Salzsäure, welche bei der Wiederbelebung von Knochenkohle benutzt wird, durch Essigsäure zu ersetzen. Directe Versuche zeigten Ihm dafs die Salzsäure aufser dem fortzuschaffenden Calcium-carbonat auch viel Phosphat den Kohlen entziehe, während Essigsäure diese Wirkung nicht ausübe. C. Scheibler bestätigt die Angaben von Knapp, Er giebt an, dafs in der Pommerschen Provinzial-Zuckersiederei zu Stettin 5 bis 6 Jahre Essigsäure in der angedeuteten Weise benutzt sei. Die Essigsäure greife die Kohle nicht so stark an und kleine Mengen von Calciumacetat, welche beim Auswaschen in den Kohlen blieben, würden beim nachherigen Glühen der Kohle zerstört, während etwa zurückgehaltenes Chlorcalcium die Kohle mit einer Glasur überziehe und die Berührung mit den Zuckersäften erschwere. Essigsäure sei aber zu theuer; sodann wäre die Essigsäure nicht im Stande Eisenphosphat zu lösen, das sich in den Kohlen aus den eisenhaltigen Säften häufig niederschlage. Nur wenn Essigsäure billig zu haben wäre empfiehlt Scheibler

(1) Zeitschrift des Vereins für Rübenzuckerindustrie im Zollverein 1872, 101; Dingl. pol. J. **204**, 236. — (2) Aus Deutsche Industriezeitung 1872, Nr. 21 in Dingl. pol. J. **204**, 422.

Wiederbelebung der Knochenkohle.

ihre Anwendung, schlägt aber vor, dann doch von Zeit zu Zeit Salzsäure an Stelle der Essigsäure anzuwenden, damit das Eisen aus den Kohlen entfernt würde. — H. Eisfeldt und C. Thumb (1) veröffentlichen eine ausführliche Beschreibung der *Wiederbelebung von Knochenkohle mit Ammoniak* (2). Der von Ihnen geschilderte Apparat ist ohne Zeichnung nicht zu beschreiben, es mögen hier nur die chemischen Processe berührt werden. Mit zweiprocentigem Ammoniakwasser werden die Kohlen wiederholt durchgekocht. Dadurch sollen die in der Kohle bei der Filtration der Zuckersäfte abgelagerten Calciumsalze entfernt werden, ohne dafs der Gehalt der Kohle an Calciumphosphat leidet. Die Calciumsalze in der gebrauchten (und vergohrenen) Knochenkohle bestehen aus Gyps und Salzen von organischen Säuren. Die Säuren dieser Salze sollen an Ammoniak treten, die freiwerdende Kalkmenge sich aber in Ammoniak auflösen (?). Vielleicht soll auch die Neigung des Ammoniaks, Doppelsalze zu bilden, zur Wirkung kommen, wenigstens kann das Ammoniak hier nicht ersetzt werden durch Natronlauge, welche die obigen Salze in der gleichen Weise zu zersetzen im Stande ist. Jedenfalls können die Zuckerfabriken durch die Einführung des Eisfeldt'schen Verfahrens ihr ammoniakalisches Brüdenwasser gut verwerthen und können an Salzsäure und Heizkohle für die Glühöfen bedeutend sparen, ihre Kohle vor Schädigung durch Salzsäure bewahren.

Verkochen des Zuckersaftes.

A. Code (3) giebt eine Schilderung des Verkochens eines Zuckersaftes auf Korn. Wesentlich Neues bietet die Abhandlung nicht. — Ferd. Jicinsky (4) hat durch Versuche festzustellen gesucht, welche *Kochmethode im Vacuumapparate* das beste Resultat liefere. Fünf Kochmethoden verglich er mit einander: 1) auf normales feines

(1) Dingl. pol. J. **206**, 405. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1870, 1201. — (3) Aus „The sugar cane" in Am. Chemist **2**, 461. — (4) Dingl. pol. J. **204**, 503.

Korn, 2) blank gekocht, 3) gut ausgekocht auf grobes Korn, 4) gut ausgekocht auf feines Korn, 5) schlecht ausgekocht mit unegalem Korn. In den Füllmassen, im abgepreſsten Syrup und im Grünsyrup wurden die Saccharometergrädigkeit, der Gehalt an Zucker, an Nichtzucker und der Zuckerquotient ermittelt. Der erhaltene Rohzucker wurde polarisirt, endlich ermittelt, wie groſs die Menge Rohzucker und Grünsyrup waren, die aus 100 Füllmasse erhalten wurden. Eine Reihe von neuen Verhältniſszahlen, Quotienten, führt Jicinsky in Seiner Arbeit ein. Die Zahl, welche man erhält durch Division mit dem Zuckerquotienten des Grünsyrups in den Zuckerquotienten des abgepreſsten Syrups nennt Er den Quotienten der Nachkrystallisation; der Zuckerquotient der Füllmasse, dividirt durch den Zuckerquotienten des Grünsyrups liefert den Krystallisationsquotienten, der in seinem reciproken Werthe als Syrupquotient bezeichnet wird. Es ist hier nicht der Ort, alle die Beobachtungszahlen wiederzugeben; hier mag es genügen, das Hauptresultat der Untersuchung mitzutheilen, wonach die gut ausgekochten Füllmassen mit feinem Korn den gröſsten Werth haben, das Blankkochen liefert die schlechtesten Resultate, ihm zunächst steht das Kochen auf grobes Korn und auf feines Korn mit unvollständig verkochter Füllmasse. — Zur Reinigung von Zuckerlösungen, welche wegen ihres groſsen Alkaligehaltes nicht gut auf Krystalle verkocht werden können, wird Ammoniumphosphat [$(NH_4)_2HP\Theta_4$] empfohlen (1). Man bestimmt durch Titration die Alkalinität des Dicksaftes, führt die äquivalente Menge des Ammoniumphosphates ein, erwärmt zum Sieden und filtrirt durch Knochenkohle. In der Siedhitze zersetzt sich das Ammoniumphosphat, unter Freiwerden von Ammoniak wird Phosphorsäure disponibel zur Neutralisation von Kali, von Kalk und diese Phosphate werden nachher gröſstentheils von der Thierkohle absorbirt.

Verkochen des Zuckersaftes.

(1) Aus „The sugar cane“ in Am. Chemist 8, 57.

Marguerite-procefs.

Abbé Moigno (1) beschreibt den *Margueriteprocefs* für Zuckerreinigung. Derselbe besteht wesentlich darin, dafs der unreine Rohzucker mit schwach angesäuertem, 1·5 bis 3 Proc. Säure enthaltendem Alkohol ausgezogen wird. Die weifsen Krystalle werden schliefslich mit reinem Alkohol gewaschen und dann getrocknet, oder man bringt sie, noch befeuchtet von dem sauren Alkohol, mit einer kleinen Menge von Kalksaccharat zusammen im Vacuum in wässerige Lösung und krystallisirt also den Zucker noch einmal um. Auch Melasse läfst sich nach diesem Procefs verwerthen; dieselbe wird mit etwa dem gleichen Volum Alkohol, dem man 5 bis 10 Proc. Schwefelsäure zugesetzt hat, vermischt. Bei ruhigem Stehen scheidet sich dann die gröfste Menge des Zuckers in Form von Krystallen aus.

Werthbestimmung des Rohzuckers.

C. Scheibler (2) beschreibt Sein Verfahren zur *Bestimmung des Ertrages (Rendement) an weifsem krystallisirtem Zucker aus verschiedenen Rübenrohzuckern.* Er benutzt dazu eine schon 1846 von Payen vorgeschlagene Methode, welche darin besteht, dafs dem Rohzucker durch Auswaschen mit gesättigten sauren und neutralen alkoholischen Zuckerlösungen nur lösliche Nichtzucker und Melasse, aber kein Krystallzucker entzogen wird; diese Methode von Payen hat Scheibler modificirt und für die Praxis brauchbar gemacht. Er benutzt folgende Flüssigkeiten: 1) Alkohol von 85 bis 86 Proc. Tr., welcher pro Liter mit 50 cbcm starker Essigsäure (Acetum concentratum purum) versetzt und mit reinem Zucker vollständig gesättigt wird. 2) Alkohol von etwa 92⁰ Tr. und 3) Alkohol von etwa 96⁰ Tr., beide ohne Essigsäurezusatz mit Zucker gesättigt. 4) Absoluter Alkohol oder ein solcher von etwa 99·5⁰ Tr.,

(1) Aus „The sugar cane“ in Am. Chemist **2**, 366. — (2) Zeitschrift des Vereins für Rübenzuckerindustrie im Zollverein 1872, **22**, 297; Zeitschrift für Rübenzuckerindustrie in Böhmen 1872, August, 400; Dingl. pol. J. **206**, 48; Chem. Centr. 1872, 749.

Werthbestimmung des Rohzuckers.

der weder mit Essigsäure noch mit Zucker versetzt wird. Die Lösungen 1, 2 und 3 werden in Flaschen aufbewahrt, deren Wände mit Zuckerkrystallen überzogen (candirt) sind; man erreicht das leicht, wenn man eine Lösung von Zucker in 85 bis 86 proc. Spiritus heiſs gesättigt in die Flaschen füllt und in denselben erkalten läſst. Der Rohzucker, von dem man 20 g zu jedem Versuche anwendet, kommt in ein zweites Glasrohr, dessen unteres Ende zu einem engen Rohre ausgezogen ist, während die obere Oeffnung einen doppelt durchbohrten Kautschukpfropfen trägt, durch dessen eine Durchbohrung die obigen Flüssigkeiten auf den Zucker gelassen werden können, während die andere ein Chlorcalciumrohr trägt, um die feuchte Luft von dem Rohzucker abzuhalten. In das Glasrohr legt man unter den Zucker ein Stück Filz, welches als Filter dient; das enge Rohrende kann durch einen Quetschhahn abgeschlossen werden. Die Rohzuckerprobe benetzt man nun zunächst mit absolutem Alkohol, läſst diesen 15 bis 20 Minuten auf den Zucker wirken, läſst ihn dann abflieſsen und saugt die letzten Reste der alkoholischen Lösung mit Hülfe einer Bunsen'schen Pumpe ab. Man wäscht darauf den Zucker nacheinander mit den Flüssigkeiten 3 und 2, indem man die Lösungen immer sofort wieder ablaufen läſst. Sodann, nachdem die letzten Antheile von Flüssigkeit 2 abgezogen sind, füllt man die Röhre, in der der Rohzucker sich befindet, mit der essigs. Lösung 1 an, läſst diese wieder 15 bis 20 Minuten wirken, zieht sie dann ab und wäscht sodann mit den Lösungen 2, 3 und 4 nach. Darauf braucht der Zucker nur getrocknet zu werden, um durch Bestimmung seines Gewichtes die Menge von löslichem Nichtzucker und Melasse zu erfahren, die die Rohzuckerprobe enthielt. Es ist zu berücksichtigen, daſs die unlöslichen Verunreinigungen des Rohzuckers bei dem reinen Zucker bleiben, es muſs deshalb der erhaltene Krystallzucker schlieſslich aufgelöst und die Lösung polarisirt werden. Dadurch hat man alle Daten in der Hand, um

das Rendement eines Rohzuckers an krystallisirbarem Zucker zu ermitteln.

Dextrin im Rohzucker.

C. Scheibler (1) fand in *Rohzuckern Dextrin*, dessen stärkere Rechtsdrehung der Polarisationsebene benutzt war, um den Zucker werthvoller erscheinen zu lassen. Der Einflufs eines Dextrinzusatzes zu Rohzucker ist sehr bedeutend. Eine Zuckersorte, welche 92·6 Proc. Zucker enthielt, zeigte am

Palaroskop	nach	Zusatz	von	0·5	Proc.	Dextrin	93·4	Proc.	Zucker.
„	„	„	„	1	„	„	94·2	„	„
„	„	„	„	2	„	„	95·6	„	„
„	„	„	„	3	„	„	96·3	„	„

Gröfsere Mengen von Dextrin im Rohzucker sind zu erkennen durch eine Trübung, welche Alkohol in der Lösung des Zuckers herbeiführt; gerade die stark rechts drehenden Dextrinsorten geben mit Jodlösung die charakteristische Purpurfarbe; dextrinhaltige Zuckerlösung läfst sich durch Bleiessig nicht klären. Dextrin wird bei der Filtration der Zuckerlösung durch Knochenkohle vollständig von der Kohle absortirt. Nach schnell ausgeführter Inversion des Zuckers läfst sich auch der Zuckergehalt der Proben durch alkalische Kupferlösung bestimmen, ohne dafs die Resultate dieser Prüfung durch Dextrin beeinflufst wären.

Decken des Zuckers.

Ueber das neue *Schleuder-Deckverfahren* von J. Schröder, welches zuerst in der Fabrik von M. Weinrich und A. Mettenheimer zu Pecek in Böhmen betrieben wurde und deshalb das Schröder-Weinrich'sche genannt wird, berichten O. Kohlrausch (2) und A. Marschall (3). Die Füllmasse wird aus dem Vacuumapparate

(1) Zeitschrift des Vereins für Rübenzuckerindustrie im Zollverein 1871, 322; Monit. scientif. [3] **2**, 33. — (2) Organ des Vereins für Rübenzuckerindustrie in Oesterreich-Ungarn 1872, 22; Dingl. pol. J. **203**, 133. — (3) Zeitschrift des Vereins für Rübenzuckerindustrie im Zollverein 1871 in Dingl. pol. J. **202**, 396.

in Blechkästen gebracht, in denen sie erstarrt, die Blöcke werden dann aus den Formen ausgestofsen. Sie sind so geformt, dafs fünf von ihnen, richtig zusammengestellt, den Korb einer Centrifuge so ausfüllen, dafs sie an der Peripherie des Korbes anliegen und im Centrum der Maschine einen Hohlraum lassen. Der Syrup wird nun abgeschleudert. Gedeckt wird schliefslich mit einem Gemisch von Luft und Dampf, welches eine Temperatur von etwa 36 bis 39° R. besitzt, also gleichsam mit einem Nebel, der in die Mitte des Zuckerringes geleitet wird. In 15 bis 16 Minuten ist gedeckt, nachher wird ohne Dampfzutritt noch 7 bis 9 Minuten Luft durch die Krystallkuchen getrieben, um sie zu trocknen. Fesca hat an Seiner Centrifuge einen Regulator angebracht, um eine nicht ganz gleichmäfsige Belastung des Centrifugenkorbes bei Schröder's Deckverfahren zu ermöglichen. Die Urtheile über die erzielten Resultate sind sehr günstig. Die Methode liefert in kurzer Zeit fertigen Zucker, ohne die ausgedehnten Deckböden und Trockenräume der jetzigen Zuckerraffinerieen nöthig zu haben. — Auch Priew (1) hat ein Verfahren erfunden, um in der Centrifuge den Zucker mit Dampf und Luft zu decken.

Decken des Zuckers.

H. Minssen (2) beschreibt die in einer Zuckerfabrik erfolgte heftige *Explosion eines Monte-jus.* In demselben war Zucker mit Wasser und Dampf behandelt und das Gemisch hatte nachher über Nacht ruhig gestanden; am folgenden Morgen trat die Explosion ein. In dem verschleuderten Inhalte des Gefäfses war kein Zucker mehr nachzuweisen, derselbe war vollständig in Caramel verwandelt. Man glaubt, dafs dem Zucker nicht Wasser genug zugesetzt sei und dafs der Dampf auf den theilweise nicht gelösten Zucker caramelisirend eingewirkt, dabei Kohlensäure gebildet habe, welche das Gefäfs zersprengte.

Explosion eines Monte-jus.

(1) Dingl. pol. J. **206**, 408. — (2) Zeitschr. des Vereins deutscher Ingenieure **16**, 255; Dingl. pol. J. **204**, 510.

Melasse.

E. Waller (1) giebt eine Zusammenstellung der im Laufe der Zeit vorgeschlagenen Methoden zur *Verarbeitung der Melasse mit Hülfe von Osmose.* Seine Arbeit bietet namentlich Interesse durch ein vollständiges Literaturverzeichnifs. — Eug. Feltz (2) berichtet sehr günstig über die Resultate, die man in Rufsland erhielt bei der Anwendung von Osmose auf die Reinigung der Melassen in Zuckerfabriken. — Fr. Sebor (3) hat eine neue Methode der Gewinnung von *Zucker aus Melasse* erfunden. Aus den mitgetheilten Urtheilen Sachverständiger ist nur so viel zu entnehmen, dafs Sebor den Zucker in Kalksaccharat verwandelt, dieses von den Alkalisalzen der Melasse befreit und dann an Stelle von Kalk bei der Saturation von Rübensäften benutzt. — Jünemann (4) bespricht die *Raffinirung von Rohzucker und Verarbeitung von Melasse mit Alkohol.* Die Beobachtung von Payen, dafs ein 85proc. Alkohol, der mit Zucker gesättigt und mit Essigsäure versetzt ist, aus Rohzucker nur Melasse und Nichtzucker, aber keinen krystallisirten Zucker fortnimmt, führte zu Versuchen, Alkohol zur Reinigung von Rohzucker zu benutzen. In *Surány* wurden diese Versuche so ausgeführt, dafs 100 Th. trockenen Rohrzuckers mit 20 Th. Alkohol von 85 Proc., der vorher mit 2 Th. Salzsäure (1·18 spec. Gew.) versetzt war, innig vermischt, dann die salzs. Lösung abgezogen und der Rückstand so oft mit 95proc. Alkohol gewaschen wurde, als derselbe noch gefärbt ablief. Aus der sauren Zuckerlösung, welche zuerst von den Krystallen abgezogen wurde, konnte durch Zusatz von hochgrädigem Alkohol und Zuckerpulver noch viel Zucker gewonnen werden. Diese Beobachtung führte zu dem Versuche, die Melasse in ähnlicher Weise zu verarbeiten. 100

(1) Am. Chemist **3**, 139. — (2) La sucrerie indigène und The sugar cane in Am. Chemist **3**, 106. — (3) Dingl. pol. J. **204**, 496 — (4) Aus Zeitschr. des Vereins f. Rübenzuckerindustrie in Oesterreich-Ungarn 1872, Juli in Chem. Centr. 1872, 475.

Gewichtsth. Alkohol von 85 Proc., der vorher mit 10 Th. Salzsäure (1·8 spec. Gew.) vermischt war, wurde mit 100 Gewichtsth. Melasse (48° B.) gemengt. Zu der Lösung wurden 100 Volumth. Alkohol von 95 Proc. und 30 Th. Zuckerpulver zugesetzt. Durch Krystallisation erhielt man so 70 Proc. von dem Zuckergehalt der Melasse. Um die Mutterlauge der Krystalle noch benutzen zu können, wurde die Salzsäure durch Schwefelsäure (statt der 10 Th. Salzsäure 4·5 Th. Schwefelsäure von 66° B.) ersetzt, zugleich die Lösung vor der Krystallisation durch eine Filterpresse gedrückt, erst nachher Zuckerpulver in die in fortwährender Bewegung befindliche Flüssigkeit eingetragen. Nach fünf Stunden ist der Zucker auskrystallisirt, man läfst die Mutterlauge ab, wäscht die Krystalle mit 95proc. Alkohol und verdrängt diesen zuletzt durch Dampf. Aus der sauren Mutterlauge läfst sich die Schwefelsäure durch Kalk entfernen und dann wieder eine Melasse darstellen, die aufs Neue verarbeitet werden kann. Man erhält so bis zu 95 Proc. des in der Melasse gelösten Zuckers. Der Alkoholverlust beträgt bei den von Jünemann angewandten Apparaten nur 1·5 bis 2 Volumprocente. Am rationellsten ist es natürlich, gar keine Melasse zu erzeugen, sondern die Fabrikation in folgenden Phasen vorzunehmen : Saftgewinnung, Scheidung, Saturation, Trockenkochen im Vacuum, Behandlung des Rohzuckers mit Alkohol und Salzsäure und Gewinnung vom 1., 2., 3. Product in einer Operation. Bei dieser Fabrikationsmethode wäre kein Spodium, keine Centrifugen nöthig. Melasse.

G. Chancel (1) stellte quantitative Untersuchungen über die *Contraction von Zuckerlösungen bei der Inversion* an. Er invertirte die Zuckerlösungen durch Schwefelsäure, indem Er nie mehr als 1 Proc. vom Gewichte der Lösung an Säure anwandte. Er setzt in der folgenden Tabelle Contraction von Zuckerlösungen bei der Inversion.

(1) Compt. rend. 74, 876.

Contraction von Zuckerlösungen bei der Inversion.

das Volum der bei 0° mit Schwefelsäure vermischten Zuckerlösung gleich 1, es wurde sodann durch Erwärmen des geschlossenen Gefäſses im Wasserbad während 8 bis 10 Minuten die Inversion vorgenommen, das Gefäſs wieder auf 0° abgekühlt und nun die Contraction gemessen.

Procentgehalt der Lösung an Zucker.	Dichte vor der Inversion.	Diff.	Dichte nach der Inversion.	Diff.	Contraction.
1	1·0040	40	1·0041	41	0·00029
2	1·0080	41	1·0082	41	0·00057
3	1·0121	41	1·0123	41	0·00084
4	1·0162	41	1·0164	42	0·00111
5	1·0203	41	1·0206	42	0.00137
6	1·0244	42	1·0248	42	0·00162
7	1·0286	42	1·0290	42	0·00186
8	1·0328	42	1·0332	42	0·00210
9	1·0370	43	1·0374	43	0·00233
10	1·0413	43	1·0417	43	0·00256
11	1·0456	43	1·0460	43	0·00278
12	1·0499	43	1·0503	43	0·00299
13	1·0542	44	1·0546	44	0·00320
14	1·0586	44	1·0590	44	0·00341
15	1·0630	44	1·0634	44	0·00361
16	1·0674	44	1·0678	44	0·00380
17	1·0718	45	1·0722	44	0·00399
18	1·0763	45	1·0766	45	0·00418
19	1·0808	46	1·0811	45	0·00436
20	1·0854	46	1·0856	45	0·00454
21	1·0900	46	1·0901	46	0·00472
22	1·0946	46	1·0947	46	0·00489
23	1·0992	47	1·0993	46	0·00505
24	1·1039	47	1.1039 (?)	47	0·00529
25	1·1086		1·1086 (?)		0·00538

Mit Zugrundelegung dieser Tabelle versucht Chancel den Zuckergehalt einer Lösung zu ermitteln aus der Contraction, die sie bei der Inversion erleidet.

Traubenzucker aus Rohrzucker.

Nach H. Schwarz (1) soll Rohrzucker durch eine alkoholische Lösung von Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur in *Traubenzucker* (nicht Invertzucker) verwandelt

(1) Dingl. pol. J. **205**, 427.

werden. Wäscht man, um nach Payen-Scheibler's Methode (1) den Gehalt von Rohzucker an krystallisirbarem Zucker zu bestimmen, den Rohzucker mit 85 proc. Alkohol, dem etwa 3 Proc. reiner Salzsäure zugesetzt sind, so soll die damit erhaltene Zuckerlösung nach einiger Zeit Krusten von reinem Traubenzucker abscheiden.

C. Stammer (2) hat Sein früher beschriebenes (3) Chromoskop verbessert. Bei dem neuen Instrumente, welches Er *Farbenmaafs* nennt, sind die Röhren zur Aufnahme der gefärbten Flüssigkeit vertical gestellt. Er vergleicht ihre Färbung mit der von gefärbten Glasplatten, deren Farbe so gewählt ist, dafs sie für sich einzeln oder mit einander combinirt angewandt, den Nuancen und der Intensität der in Zuckerfabriken vorkommenden gefärbten Flüssigkeiten entsprechen. Den Verkauf des neuen Apparates übernahm E. Steinkraufs in Berlin (Charlottenstraße 4). Farbenmaafs.

Ant. Urban (4) suchte durch Versuche die *Vertheilung der Diastase im Malz* festzustellen. Er vertheilte Malzschrot durch Absieben durch Siebe mit immer enger werdenden Maschen in 6 Nummern der Korngröfse nach und maischte die abgesiebten Massen gesondert von einander ein. Die auf dem gröbsten Sieb zurückgehaltenen Hülsen lieferten eine sehr geringe Extractausbeute. Für die feineren Schrotnummern nahm im Verhältnifs der kleineren Korngröfse die Extractausbeute zu, so dafs die feinste Nummer 78·2 Proc. der eingemaischten Masse an Extract lieferte (ganzes, nicht gesiebtes Malz liefert 60·68 Proc. Extract). Die Summe der bei den verschiedenen Maischversuchen aus den Schrotnummern erhaltenen Extractmenge ist kleiner, als sie aus nicht gesiebtem Schrot erhalten wird, ein Beweis, dafs in einer Schicht des Malz- Malz.

(1) Dieser Jahresber. S. 1034. — (2) Dingl. pol. J. **202**, 187. — (3) Jahresber. f. 1861, 879. — (4) Der bayerische Bierbrauer 1871, Nr. 11 in Dingl. pol. J. **206**, 489.

kornes ein Ueberschufs an Diastase vorkommt, der nur zur Zuckerbildung beitragen kann, wenn man ungesiebtes Malzschrot einmaischt.

Maischen mit schwefliger Säure.

V. Hemilian und N. Melnikoff (1) suchten die günstige *Wirkung der schwefligen Säure auf den Maischprocefs* zu erklären. In Oesterreich und Süddeutschland soll nach Ihnen in den letzten Jahren die schweflige Säure bei dem Maischen so benutzt sein, dafs man das Gemisch von Malz und Getreideschrot mit einer verdünnten Lösung von schwefliger Säure zuerst kalt einige Stunden stehen liefs und dann auf die Zuckerbildungstemperatur erhitzte. Diese Methode ist jedenfalls nicht rationell. Schweflige Säure beeinträchtigt die Wirkung des Malzes; aber diese Säure macht dadurch, dafs sie die Eiweifskörper löst, welche die Stärkekörner im Getreidemehl umgeben, die Stärke der Diastase zugänglicher. Deshalb schlagen Hemilian und Melnikoff vor, nur das Getreidemehl (ohne Malz) mit einer schwefligen Säure, welche 2 bis 3 Proc. vom Gewichte des angewandten Getreides an SO_2 enthält, fünf bis sechs Stunden kalt zu digeriren, dann auf 50° C. zu erhitzen, um die noch freie schweflige Säure auszutreiben, darauf das Malz zuzusetzen und zu verfahren wie gewöhnlich. Freie schweflige Säure stört die Gährung, aber die schweflige Säure in der geschilderten Weise benutzt übt gar keinen Einflufs auf die Gährung aus.

Hefe bei der Gährung.

J. Wiesner (2) stellte Versuche an über den *Einflufs, welchen Zufuhr und Entziehung von Wasser auf die Lebensthätigkeit der Hefenzellen äufsern.* Der Wassergehalt lebender Hefenzellen schwankt in weiten Grenzen. Zellen, welche in assimilirender Thätigkeit sind, enthalten mehr als 13 Proc. Wasser, am lebhaftesten ist der Lebensprocefs bei einem Wassergehalt von 40 bis 80 Proc. In ganz con-

(1) Monit. scientif. [3] 8, 770; Chem. News 36, 283. — (2) J. Wiesner, Mikrosk. Untersuchungen, Stuttgart bei J. Maier, S. 98.

centrirten Zuckerlösungen vermag deshalb die Hefe nicht sich zu entwickeln. Intensität und Qualität des durch die Hefenzellen hervorgebrachten chemischen Processes hängen von ihrem Wassergehalt ab. Plötzliches Entziehen von Wasser und plötzliche Zufuhr sehr grofser Wassermengen tödten die Zellen. — Ueber Gährung und Hefe vgl. auch S. 850 ff.

W. Schultze (1) spricht über die *Entfuselung des Rohspiritus durch Holzkohle.* Man benutzt dazu Kohle von Föhren- oder Birkenholz. Die Meilerkohlen müssen durch nochmaliges Durchglühen von unvollständig verkohlten Massen und empyromatischen Substanzen befreit, sodann zerkleinert werden. 100 Vol. Meilerkohle liefern dabei durchschnittlich 52 Vol. geglühter und 41·6 Vol. zerkleinerter und gesiebter Kohlen. Der Verlust ist um so gröfser, je gröber die Meilerkohle ist. Das Sieben der zerkleinerten Kohlen hält Schultze für zweckwidrig. Da die Wirkung der Kohle auf den Spiritus auf Flächenanziehung beruht, wäre es am rationellsten, der Kohle die gröfste Oberfläche durch feines Pulverisiren zu geben. Durch Pulverkohle aber filtrirt der Spiritus zu langsam und aus der Pulverkohle ist der aufgesogene Spiritus zu schwer wieder zu gewinnen. Deshalb wendet man zweckmäfsig Gemische von 30 Th. Pulver und 70 Th. Kornkohle an (bis zu zweifacher Erbsengröfse). Das Maximum des Nutzeffectes, das man in der Praxis erzielen kann, ist nach Schultze pro 100 Pfund Kohle die Entfuselung von 3000 Quart Spiritus. Die Holzkohle ist ungemein porös. Aus einer Berechnung von Schultze ergiebt sich, dafs 1 Kubikfufs Kohle 0·824 Kubikfufs Poren enthält. Diese Hohlräume sind mit Luft und Wasser gefüllt, welche durch den Spiritus verdrängt werden müssen. Es ist dazu am besten, den Spiritus von unten in die Filter eintreten zu

Entfuselung von Spiritus.

(1) Dingl. pol. J. **206**, 211.

Entfuselung von Spiritus. lassen. Noch rationeller ist es, den mit Kohle gefüllten Cylinder zunächst vollständig mit Wasserdampf zu erfüllen und nun den Spiritus eintreten zu lassen, der dann den Wasserdampf verdichtet und an seine Stelle tritt. Die Gröfse der entfuselnden Wirkung eines Volumens Holzkohlensubstanz ist bedingt von dem Verhältnisse desselben zum wahren Holzkohlenvolumen. Schultze giebt eine Methode an, nach der dieses Verhältnifs in der Praxis leicht ermittelt werden kann. Die gewöhnlich in der Praxis vorgenommene Verdünnung des Rohspiritus zu 60 proc. Weingeist ist für eine gute Entfuselung nicht ausreichend. Will man Trinkbranntwein aus dem entfuselten Spiritus gewinnen, so thut man gut, ihn vor dem Filtriren in 30 bis 40 proc. Weingeist zu verwandeln, wenigstens soll man so viel Wasser zufügen, dafs die Fuselöle in Form einer Trübung abgeschieden sind. Niemals läfst sich durch das Filtriren durch Kohlen ein ganz fuselfreier Spiritus gewinnen, der Grad der Reinheit desselben ist abhängig von der Zeitdauer, während der man den Spiritus mit der Kohle in Berührung läfst.

Alkohol aus Holz. Zetterlund (1) fabricirt *Alkohol aus Holz*. 9 Centner Sägespäne von Nadelholz wurden mit 0·7 Centnern Salzsäure (von 1·18 spec. Gew.) und 30 Centnern Wasser durch Dampf gekocht. Man erhielt so eine Zuckerlösung, welche 4·38 Proc. Zucker enthielt. Man neutralisirte die Lösung mit Kreide so, dafs die Flüssigkeit nachher 0·5° Säure nach Lüdersdorf besafs. Durch Gährung, die in 96 Stunden beendet war, erhielt man eine weingare Maische, welche bei der Destillation 26·5 l Alkohol (50 procentig) lieferte.

Bierconservirung. Osc. Knab (2) stellte Versuche an zur Prüfung der Velten'schen Methode der *Bierconservation*, bei der das

(1) Monit. scientif. [3] 2, 860. — (2) Der bayerische Bierbrauer 1872, Nr. 1 in Dingl. pol. J. 204, 339.

in Flaschen gefüllte Bier 1/2 Stunde auf 48° C. erwärmt wird. Er beobachtete, dafs bei dieser Behandlung die Flaschen einen Druck von etwa drei Atmosphären aushalten müssen. Das so behandelte Bier hielt sich in einem geheizten Raume aufbewahrt gerade so gut, wie nicht erwärmtes Bier im Eiskeller; nicht erwärmtes Bier in dem geheizten Raume aufbewahrt nahm rasch an Extractgehalt ab und wurde reich an Säure. Gleich nach dem Erwärmen ist das Bier schal, die Kohlensäure wird ausgetrieben; eine Nachgährung läfst aber das Bier in 18 bis 21 Tagen wieder moussirend werden.

L. Häcker (1) spricht über das *Maisbier*. Durch Mittheilung von landwirthschaftlich-statistischen Notizen zeigt Er zunächst, dafs der Mais ein billiger Ersatz für Gerste ist. Er hält es für allein zweckmäfsig, den Mais in ungemalztem Zustande mit Gerstenmalz zusammen zu verarbeiten. Der Mais mufs dazu geschroten werden (feines Mehl braucht man nach Häcker nicht aus demselben darzustellen); das Maisschrot mufs zuerst für sich durch heifses Wasser nahe bei der Siedetemperatur aufgeweicht werden, ehe es mit dem Malze in Berührung kommt. Häcker bespricht, in welcher Weise diese Behandlung des Maises bei den verschiedenen Braumethoden durchgeführt werden kann und theilt Seine auf Versuche gestützten Methoden der Maisbrauerei mit, die namentlich in Nordamerika grofsen Anklang gefunden haben. Maisbier.

A. Jouglet (2) beschreibt Pasteur's Braumethode, wonach das *„bière de la revanche nationale"* hergestellt wird. Pasteur strebt bei Seiner Braumethode eine reine Alkoholgährung an, Er bietet Alles auf, um jede andere Gährung in der Bierwürze zu verhüten. Die Würze wird in gewöhnlicher Weise dargestellt. Siedend heifs führt Er sie aber in die Gährgefäfse. Diese, aus Blech oder Holz her- Bière de la revanche nationale.

(1) Arch. Pharm. [3] 1, 122. — (2) Monit. scientif. [3] 2, 765.

Bière de la revanche nationale.

gestellt, können dicht gegen die Luft abgeschlossen werden bis auf eine Oeffnung im Deckel, durch welche Kohlensäure oder durch Baumwolle filtrirte Luft in den Gährbottich während der Abkühlung der Würze eintritt. Die Abkühlung wird bewirkt durch kaltes Wasser, welches den Bottich umspült. Hat die Würze die Temperatur, bei der sie in Gährung versetzt werden soll, so führt man Hefe in den Bottich ein und läfst die Gährung bei Abschlufs der Luft verlaufen. Die dabei entwickelte Kohlensäure wird in einem Gasometer gesammelt und kann später benutzt werden bei der Abkühlung von neuen Würzemengen. Die Hefe, welche Pasteur anwendet, ist durch wiederholte Vegetation in reiner Zuckerlösung gereinigt. Die Bierhefe selbst vermag in reiner Zuckerlösung nicht üppig sich zu entwickeln, aber es bleiben von ihr doch hinreichend viele lebensfähige Zellen übrig, während die in kleineren Mengen vorhandenen fremden Gährungspilze in der reinen Zuckerlösung ganz zu Grunde gehen. Die so gereinigte Bierhefe wird durch Vegetation in Bierwürze wieder gekräftigt, ehe sie zur Gährung in obiger Weise benutzt wird. Aus den Gährgefäfsen wird das Bier gleich in die Lagerfässer abgezogen.

Reifen der Trauben.

Egidio Pollacci (1) stellte durch Versuche fest, dafs das *Reifen der Traubenbeeren* von aufsen nach innen fortschreitet. Der äufsere Theil des Beerenfleisches enthält bei beginnender Reife mehr Zucker und weniger Säure, als der innere. Durch fortgesetzte Beobachtung an Trauben von demselben Stocke während der Reife kam Pollacci zu dem Resultate, dafs der Zuckergehalt des Saftes zunähme, dagegen der Gehalt an Säure sich verminderе während der Reife; aber die Abnahme an Säure schreitet länger fort, als die Zunahme an Zucker und ist deshalb eine Traube erst reif zu nennen, wenn der Säuregehalt

(1) Gazz. chim. ital. 1872, 392.

nicht mehr abnimmt, die Erreichung des Maximums im Zuckergehalte ist allein nicht maſsgebend.

Wein.

G. Gläſsner (1) untersuchte eine Reihe von inländischen und ausländischen *Weinen* und stellte die Resultate in folgender Tabelle zusammen :

Name des Weines.	Gew.-Proc. Alkohol.	Proc. Traubenzucker.	Proc. freie Säure.	Proc. Extract.	Proc. Asche.
65er Hochheimer	9·613	0·329	0·461	2·463	0·179
68er Laubenheimer	9·994	0·417	0·563	2·736	0·198
68er Markgräfler	8·132	0·215	0·515	1·854	0·187
68er Wachenheimer	8·200	0·491	0·558	3·801	0·192
68er Bodenheimer	10·542	0·333	0·441	1·874	0·186
65er Wachenbeimer	8·984	0·294	0·529	2·150	0·202
65er Erbacher	9·927	0·510	0·515	2·628	0·190
65er Forster Traminer	9·569	0·474	0·561	2·444	0·182
65er Rüdesheimer	9·989	0·454	0·514	2·916	0·180
68er Dürkheimer	7·994	0·263	0·480	2·166	0·171
68er Hambacher	7·783	0·255	0·579	2·146	0·178
68er Niersteiner Rehbacher	8·981	0·252	0·479	3·120	0·184
68er Züricher Seewein	7·094	0·089	0·650	1·693	0·162
Rother Neuenburger	9·630	0·132	0·415	2·440	0·185
65er Casteler v. Schloſsberg	8·271	0·125	0·550	1·795	0·178
67er Hallauer (Schaffhausen)	8·700	0·104	0·381	2·505	0·274
65er Schl. Lenzburger Rieſsl.	7·782	0·166	0·600	2·422	0·246
65er Jacobsberger	9·414	0·128	0·392	2·138	0·279
67er Yvorne (Waadt)	9·207	0·167	0·538	1·824	0·195
Tokayer	16·836	11·363	0·251		
Xeres	20·961	3·571	0·427		
Malaga	12·461				
Petit Medoc Bordeaux	10·543				
St. Julien	10·491				
Cantenac	9·782				
Chateau Larose	7·472				

Erhitzen von Wein.

In den Sitzungen der Pariser Academie entspann sich ein heftiger Streit über die Frage, wer die *Conservirung des Weines durch Erhitzen* desselben erfunden habe. Balard (2) hatte zuerst behauptet, die Erfindung wäre

(1) Arch. Pharm. [2] 149, 117; Chem. Centr. 1872, 184. — (2) Compt. rend. 74, 289 u. 561.

Erhitzen von Wein.

ein Verdienst Pasteur's. Dagegen erhob A. de Vergnette-Lamothe (1) Einsprache, indem Er schon seit 1850 die Conservirung des Weines durch Erhitzen betrieben habe, während Pasteur Seine Untersuchungen erst 1865 begann. Pasteur (2) dagegen sucht in einer Reihe von Aufsätzen darzuthun, daſs Vergnette das Erhitzen des Weines nur deshalb vorgenommen hätte, um festzustellen, ob der Wein den Transport in heiſse Klimate ertrage, nur Proben habe Er erhitzt, aber nicht, um den Wein durch Erhitzen zu conserviren. Pasteur wird bei diesem Streite durch Balard, Vergnette dagegen durch P. Thenard (3) unterstützt. Das Wesentliche des ganzen Streites ist auch im Moniteur scientifique (4) wiedergegeben. Vgl. auch S. 858.

Pasteur (5) macht Mittheilung über das Urtheil einer Commission, welche die Weine prüfte, die Pasteur in den Jahren 1865 bis 1869 zum Zweck ihrer Conservirung erhitzte. Es waren immer die Weine in erhitztem und nicht erhitztem Zustande aufbewahrt. Es zeigte sich, daſs alle Weine, welche in Flaschen auf 55 bis 75° C. erhitzt waren, sich vorzüglich erhalten hatten, während die nicht erhitzten Proben vielfach verdorben waren. Das Protokoll der Commission über die Prüfung der 24 Weinsorten erlaubt keinen Auszug.

Obstwein.

F. F. Mayer (6) spricht über die Darstellung von *Beerenwein.* Der Saft von Stachelbeeren, Johannisbeeren u. s. w. ist zu sauer, um ohne Weiteres auf Wein verarbeitet werden zu können. Nach Mayer muſs der Saft auf sein doppeltes Volum durch Wasser verdünnt und der so erhaltenen Flüssigkeit auf je 2 l 360 bis 540 g Zucker zugesetzt werden. Mayer theilt auch Versuche mit, welche

(1) Compt. rend. **74**, 539, 787 u. 843. — (2) Compt. rend. **74**, 791 u. 845. — (3) Compt. rend. **74**, 293, 569 u. 848. — (4) Monit. scientif. [3] **2**, 404 u. 653. — (5) Compt. rend. **75**, 303. — (6) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. **21**, 401.

Vötsch und Er angestellt haben, um aus den Früchten von Rosaarten, den „Hagebutten", Wein zu fabriciren.

Essigfabrikation.

C. Sommer (1) theilt Seine Erfahrungen über die *Schnellessigfabrikation* und über Mycoderma aceti mit.

Widemann (2) benutzt *Ozon zur Entfuselung von Branntwein und zur Fabrikation von Essig.* Der fusel-haltige Branntwein oder der gehörig mit Wasser verdünnte Spiritus braucht nur 20 Minuten mit Ozon in Berührung zu sein, um das erwünschte Ziel zu erreichen.

Heizung und Beleuchtung.

Gase in Steinkohlen.

E. v. Meyer (3) veröffentlicht jetzt die Resultate der Untersuchung über die *Zusammensetzung der von Steinkohlen eingeschlossenen Gase,* die Er früher (4) in einer vorläufigen Mittheilung erwähnte. Die Kohlen wurden zur Gewinnung des Gases in nufsgrofsen Stücken mit siedendem ausgekochtem Wasser benetzt und dann sofort in einen mit heifsem, ebenfalls luftfreiem Wasser gefüllten Kolben eingetragen. Durch Erwärmen des letzteren wurden die Gase ausgetrieben, mit der nöthigen Vorsicht gesammelt und nach den Regeln der Gasanalyse untersucht. Meyer macht besonders darauf aufmerksam, dafs man den Inhalt des Kolbens nicht zum Sieden erhitzen dürfe, sonst trete eine zu bedeutende Diffusion von Luft in das Gas ein.

Von *Zwickauer Kohlen* untersuchte Meyer folgende :

1) *Schichtenkohle* aus 700 m Tiefe. Frischer Anbruch; dichte schieferige Kohle.

2) *Schichtenkohle* aus 690 m Tiefe. 5 Jahre dem Wetter ausgesetzt; sonst wie 1.

(1) Arch. Pharm. [2] **149**, 46. — (2) Compt. rend. **75**, 538; Dingl. pol. J. **205**, 577. — (3) J. pr. Chem. [2] **5**, 144, 407, 416; **6**, 389; Chem. Centr. 1872, 801; Dingl. pol. J. **204**, 462. — (4) Jahresber. f. 1871, 258.

Gase in Steinkohlen.

3) *Zachkohle* aus 680 m Tiefe. Frischer Anbruch; schieferige, aus glänzenden und matten Schichten bestehende Pechkohle.

4) *Zachkohle* aus 656 m Tiefe. 1½ Jahre dem Wetter ausgesetzt; Spuren von Verwitterung sind bemerkbar, im Innern glänzender Bruch.

5) *Lehekohle* aus 560 m Tiefe. Frischer Anbruch; unregelmäfsig schieferig.

6) *Lehekohle* aus 690 m Tiefe. 5 Jahre dem Wetter ausgesetzt; Spuren von Verwitterung sind bemerkbar, Schieferung undeutlich.

Die Zusammensetzung der Gase war folgende :

	CO_2	O	N	CH_4
1.	2·42	2·51	23·17	71·90
3.	4·02	0·62	50·36	45·00
4.	2·25	0·70	23·89	73·16
5.	0·60	Spur	48·00	51·40

Die Gase von 2 und 6 zeigten wesentlich andere Zusammensetzung :

	CO_2	O	N	CO	CH_4	C_2H_6	Durch Schwefelsäure absorbirt
2.							
a) Sofort ausgetrieben	16·70	4·90	55·15	—	3·17	18·61	1·47
b) 1 Woche später	11·40	3·80	60·98	—	3·44	18·88	1·50
c) 2 Wochen nach b)	12·10	1·10	65·16	—	3·19	16·85	1·60
6.							
a) Sofort ausgetrieben	7·62	2·44	50·75	—	15·88	22·35	0·96
b) 1 Woche später	10·10	2·6	50·58	1·82	10·18	23·32	1·45
c) 2 Monate nach b)	11·18	2·82	67·99	—	—	16·36	1·65

Um die Menge der von den Kohlen gelieferten Gase zu bestimmen, wurde eine abgewogene Menge der Kohle trocken in gekochtes und wieder bei Luftabschlufs erkaltetes Wasser eingetragen und durch Erwärmen des Kolbens bis zur Erschöpfung der Kohle das Gas ausgetrieben. Wenn die Zahlen auch nicht genau sind, sind sie doch vergleichbar :

100 g Kohle von	1	2	3	4	5	6	lieferten so
	38·0	18·2	25·5	18·6	54·8	13·6	cbcm.

Gase in Steinkohlen.

Zwickauer Kohle benutzte Meyer auch um die Veränderung der Gase festzustellen, welche durch Erhitzen der Kohlen auf etwa 50° C. herbeigeführt werden. Zunächst untersuchte Er in dieser Richtung die obige Kohle 2. Er analysirte die Gase, welche die Kohle lieferte, nachdem sie 3 bis 4 Monate an einem trockenen, kühlen Orte gelegen hatte und nachdem Er sie sodann zwei Tage lang auf 45° bei ungehindertem Luftzutritte erhitzt hatte :

	CO_2	O	N	CH_4	C_2H_6	Durch H_2SO_4 absorbirt
Vor dem Erhitzen	12·91	2·57	57·88	4·06	22·62	—
Nach dem Erhitzen	10·65	8·20	74·72	—	9·93	1·63

Eine andere Zwickauer Kohle (aus dem Wilhelmsschacht) lieferte vor der Erwärmung und nach dem Erhitzen (24 Stunden auf 50° C.) folgende Gase :

	CO_2	O	N	Leichte Kohlen-wasserstoffe	C_nH_{2n+2}	Durch H_2SO_4 absorbirt
Vor dem Erhitzen	4·22	—	63·80	38·67	—	1·16
Nach dem Erhitzen	15·60	3·10	78·38	—	6·22	1·75

Aus diesen Zahlen folgt, dafs beim Erwärmen keine Neubildung von Gasen in den Kohlen stattfindet, dafs vielmehr die vorhandenen Gase verdrängt werden und dafs dabei die leichten Kohlenwasserstoffe schneller durch Diffusion entweichen, als die schweren.

Von *Kohlen aus der Plauen'schen Formation* untersuchte Meyer drei aus dem Schacht von *Burgk* stammende auf die Gase :

	CO_2	O	O
1. harter Schiefer	48·7	1·8	49·5
2. weicher Schiefer	38·2	1·2	60·6
3. Maschinenschiefer	54·9	1·2	43·9

Von *Westfälischen Kohlen aus Essen* standen Meyer zwei zur Verfügung :

	CO_2	O	N	CH_4	100 g Kohle gaben cbcm
1. Aus Grube Zollverein	7·50	2·59	89·91	—	22·5
2. „ „ Consolidation	2·56	4·11	58·48	24·85	17·4

Gase in Steinkohlen.

Von *Bochum* erhielt Meyer 6 Kohlen, immer eine frische und eine jahrelang gelagerte Probe:

	CO_2	O	N	CH_4	100 g Kohle gaben cbcm
1. frisch (Sonnenschein)	4·87	2·66	75·82	16·65	50·6
1. alt "	11·12	2·88	78·60	7·40	43·2
2. frisch (Dickebank)	2·18	2·12	70·51	25·19	43·3
2. alt "	15·84	3·06	74·53	6·57	41·2
3. frisch (Präsident)	5·82	1·99	60·62	31·57	59·2
3. alt "	7·68	2·24	86·77	3·31	43·6
4. frisch (Wilhelm)	1·30	1·60	66·85	30·25	54·4
4. alt "	4·35	3·35	81·18	11·12	39·2
5. frisch (Franziska)	2·02	0·90	86·43	10·65	54·5
5. alt "	2·15	3·14	91·28	3·43	39·6
6. frisch (Leonhard)	3·72	0·39	90·19	5·70	42·0
6. alt "	3·49	3·57	87·94	Spur	36·4

Von *englischen Kohlen* unterwarf Meyer 8 der Untersuchung, welche aus den Districten: *Newcastle, Newcastle-Durham* und *Durham* stammten und zwar: 1) Low Main Seam from Bewicke Main Colliery. 2) Maudlin Seam from Bewicke Main Colliery. 3) Main Coal Seame from Urpeth Colliery. 4) $^5/_4$ Seam from Urpeth Colliery (30 Faden Tiefe). 5) Wingate Grange Colliery $^5/_4$ Seam (74 Faden Tiefe). 6) Wingate Grange Colliery Seam (108 Faden Tiefe). 7) Wingate Grange Colliery, Harvey Seam (148 Faden Tiefe), endlich 8) Upper or Harvey Seam Emily Vil. Woodhouse close Colliery (25 Faden Tiefe):

No.	District	CO_2	CH_4	O	N	100 g lieferten cbcm
1	Newcastle	5·55	6·52	2·28	85·65	25·2
2	"	8·54	26·54	2·95	61·97	30·7
3	Durham Newcastle	20·86	—	4·83	74·31	27·0
4	"	16·51	Spur	5·65	77·84	24·4
5	Durham	0·34	85·80	Spur	13·86	91·2
6	"	1·15	84·04	0·19	14·62	238·0
7	"	0·23	89·61	0·55	9·61	211·2
8	Unbekannt	5·31	50·01	0·63	44·05	84·0

Von *Saarkohlen* untersuchte Meyer nicht nur die in den Kohlen enthaltenen Gase, es war Ihm auch möglich Gruben-

luft, Bläser (Ausströmungen von Gas aus Spalten) und schlagende Wetter an Ort und Stelle zu sammeln : Gase in Steinkohlen.

	CO_2	CH_4	C_2H_6	O	N	100 g lieferten cbcm
Grube Kronprinz.						
A. Wahlschieder Flötz.						
1. Bläser	0	23·57	—	16·09	60·34	—
2. Grubenluft	1·25	2·39	—	17·77	78·59	—
3. „	4·05	2·65	—	15·17	78·13	—
4. Kohle 120 m tief (2 Wochen nach dem Fördern)	8·51	63·86	3·88	0·25	23·50	—
5. „ 120 m tief (10 Wochen gelagert)	33·66	24·08	4·72	0·81	36·73	42·0
6. „ 152 m tief (2 Wochen)	4·85	72·88	—	0	22·27	—
B. Schwalbacher Flötz.						
7. Kohle 116 m (3 Wochen)	4·57	51·84	4·92	0·26	37·41	—
8. „ 116 m (5 bis 6 Wochen)	49·85	(15·04)		1·39	33·62	32·0
9. „ 156 m (3 bis 4 Wochen)	38·05	15·06	13·06	1·16	32·40	19·0
10. „ 110 m (5 Wochen)	29·50	12·44	9·48	3·09	45·49	25·0
11. „ 148 m (4 Wochen)	15·22	52·12	—	0·56	32·10	22·5
Grube Geislautern.						
12. Flötz No. 4 (6 Wochen)	19·19	37·94	3·22	0·97	38·68	26·0
13. „ „ 5 (8 Wochen)	35·66	9·46	3·61	2·63	48·64	21·2
14. „ „ 6 (6 Wochen)	26·12	55·65	—	1·20	17·03	53·0
Grube Gerhard.						
15. Schlagendes Wetter	0·62	22·52	—	14·01	62·85	—
16. Flötz Anna (4 bis 5 Wochen)	Spur	91·76	—	—	8·24	188·0
17. „ Sophie „	1·83	90·79	—	—	7·38	158·0
18. „ Max „	2·90	89·93	—	—	7·27	180·0

Auf H. Kolbe's Veranlassung untersuchte Zitowitsch (1) die *Gase, welche in Braunkohlen* eingeschlossen sind. Folgendes waren die Resultate : Gase in Braunkohlen.

	CO_2	CO	N	O
1. Böhmische Patentkohle	89·66	1·80	8·03	0·51
2. Eine ähnliche Kohle wie 1	82·40	3·00	14·15	0·45
3. Erdige Braunkohle	83·99	1·04	14·91	0·65

John A. R. Newlands (2) giebt an, dafs den Katastrophen in Kohlenbergwerken durch schlagende Wetter gewöhnlich ein sehr niederer Barometerstand vorhergeht; Schlagende Wetter.

(1) J. pr. Chem. [2] **6**, 79; Dingl. pol. J. **206**, 498. — (2) Chem. News **26**, 196 u. 250.

Er macht daher Vorschläge, welche darauf hinzielen, die *Explosionen in Kohlengruben zu verhindern* durch Erhöhung des Luftdrucks in den Bergwerken.

Gase in Koks.

J. Parry (1) beobachtete, daſs *Koks von ihrer Bereitung* groſse Mengen von *Gasen*, namentlich von Wasserstoff *zurückhalten*, die sie selbst bei hoher Temperatur und unter der Wirkung einer Sprengel'schen Luftpumpe nur schwer verlieren. Selbst nach dem Glühen im Ofen von Sefström gelang es, den Koks nachher mit der Luftpumpe Gase zu entziehen. 20 g Kohks unter diesen Verhältnissen erhitzt gaben in den

	CO_2	O	H	CO	CH_4	N
1. $2^1/_2$ Stunden 301·5 cbcm Gas v. d. Zusammensetzung	22·80	0·00	50·00	13·49	13·80	0·00
2. 7 Stunden 586 cbcm	3·10	—	93·45	3·30	0·00	0·00
3. $1^1/_2$ „ 65·6 „	5·72	—	89·13	5·15	—	—
4. $1^1/_2$ „ 80 „	4·81	—	90·09	5·110	—	—
5. 1 „ 62·5 „	9·65	—	89·65	0·70	—	—
6. 1 „ 21·6 „	9·38	—	81·20	8·20	—	1·215

Aehnliche Resultate wurden bei anderen Koks erhalten; Parry ist daher der Ansicht, daſs dieser Gehalt an Wasserstoff in den Koks von groſser Bedeutung für ihre Verwerthung in den Hütten sei. Er will auch untersuchen, ob die Erze und Zuschläge, welche in die metallurgischen Oefen kommen, wirksame Gase enthalten; weiſses Roheisen enthält nach Parry sein doppeltes Volum eingeschlossenen Gases, welches 80 bis 90 Proc. Wasserstoff enthält.

Steinkohlentheer.

E. A. Behrens (2) schildert in einer ausführlichen Abhandlung die Technik des *Steinkohlentheers und Steinkohlentheerpechs*. Je höher die Temperatur der Retorten oder Oefen ist, in denen die Steinkohlen zersetzt werden, um so reicher wird der Theer an festen Körpern und an Benzol. Leitet man Theeröle auf die Sohle eines auf eine

(1) Chem. News **25**, 98; Dingl. pol. J. **204**, 470. — (2) J. pr. Chem. [2] **6**, 277.

zwischen Roth- und Weifsgluth liegende Temperatur erhitzten Ofens, so liefern sie unter Zurücklassung von Graphit etwa 2 Proc. Benzol und Toluol. Natürlich hat die Natur der Kohle den gröfsten Einflufs auf die Zusammensetzung des Theeres. Im Allgemeinen besitzt derselbe ein spec. Gew. 1·2, er wird bei der Destillation gespalten in ammoniakhaltiges Wasser mit leichten Oelen (0·920 spec. Gew.), die reich an Benzol und Toluol, arm an Säuren sind; in Mittelöle (0·920 bis 1·020), welche etwa 20 bis 25 Proc. in Alkalien lösliche Oele (Carbolsäure) enthalten; in schwere Oele (1·06) (Kreosotöle) und in den als Pech bezeichneten Rückstand. Zur Gewinnung von Carbolsäure ist es nothwendig, die Destillate mit verdünnter Natronlauge zu behandeln, welche die Summe der in Alkalien löslichen Oele nicht zu lösen im Stande ist, die Carbolsäure wird dann zuerst gelöst. Aus den Kreosotölen werden so etwa 15 Proc. in Alkalien löslicher Oele fortgenommen, nachher werden sie destillirt zur Gewinnung von Naphtalin, Anthracen u. s. w., oder sie werden anderen Mengen von Theer zugesetzt, der dann vorzüglich zum Conserviren von Holz benutzt werden kann. Man destillirt den Theer, bis die übergehenden Dämpfe eine Flüssigkeit von 1·12 spec. Gew. liefern, der Rückstand in der Retorte ist nun Pech. Der Ther liefert etwa 55 Proc. an solchem Pech, welches ein spec. Gew. von 1·3 zu besitzen pflegt. Man hat es in seiner Gewalt, hartes und weiches Pech zu erzielen, je nachdem man wenig oder viel Oele in dem Rückstand läfst. Behrens erhielt aus einem harten Pech durch Erschöpfen desselben mit Benzol, Schwefelkohlenstoff und Alkohol ein schwarzes Pulver, welches 91·20 Proc. Kohlenstoff und 3·07 Proc. Wasserstoff enthielt. Interessant ist es, dafs ein Gemisch von 1 Th. Pech und 2 Th. Benzol bei der Destillation (bei 250° C.) nur 20·5 Proc. eines weichen Peches hinterläfst. Vielfach wird das Pech auf Kohks verarbeitet, es wird dazu nochmals destillirt, indem man schliefslich die Temperatur der Retorte bis auf Rothgluth treibt und bei

Steinkohlentheer.

dieser 8 Stunden hält. 100 Th. Pech liefern dann 27 bis 30 Th. anthracenhaltige Oele, Chrysen, Pyren und rothgelbes Harz, 18 bis 25 Proc. Wasser und leichte Oele und 48 bis 52 Proc. Kohks, welche namentlich in englischen Raffinirfeuern gut verwendet werden können. Leitet man Pech durch eine zum Glühen erhitzte Röhre, so liefert es ein Gas, welches fast gar keine Leuchtkraft besitzt. Schliefslich bespricht Behrens die Verwendung des Steinkohlentheerpeches zur Fabrikation von Kohlenziegeln, Asphaltröhren, Asphaltpapier und künstlichen Steinen.

Steinkohlenrufs.

H. Reinsch (1) fand in *Steinkohlenrufs* neben Spuren von Arsen bedeutende Mengen von Eisen, Mangan und Kupfer.

Alkalien und Braunkohle.

L. Schinnerer und T. Morawski (2) beobachteten bei der *Einwirkung von Aetzalkalien auf Braunkohlen* die Bildung von Brenzcatechin. Sie schmolzen Braunkohlen (200 g) mit Aetznatron (600 g) bis zum Aufhören der Wasserstoffentwickelung. Die braune Masse wurde mit Schwefelsäure gesättigt, dann filtrirt, das Filtrat mit Aether ausgeschüttelt und der Aether abdestillirt. Der braune Rückstand lieferte bei der Sublimation Brenzcatechin, das durch seine Reactionen sowie durch die Analyse sicher erkannt wurde. Nur der in Aether lösliche Theil der Braunkohlen liefert dieses Product. Jüngere Kohlen geben bei der geschilderten Behandlung alle Brenzcatechin, Steinkohlen werden von ätzenden Alkalien nicht angegriffen.

Oefen zum Verbrennen von staubförmigem Brennmaterial.

C. Schinz (3) bespricht die in neuerer Zeit vorgeschlagenen *Oefen zum Verbrennen von staubförmigem Brennmaterial.* Er weist darauf hin, dafs diese Einrichtungen deshalb von vorzüglicher Wirkung sind, weil in ihnen in der Zeiteinheit in dem Ofenraume eine gröfsere Menge von Brennstoff verbrannt werden kann, als in den gewöhnlichen

(1) N. Jahrb. Pharm. **38**, 18; Chem. Centr. 1872, 588. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 185; Dingl. pol. J. **204**, 168. — (3) Dingl. pol. J. **206**, 125.

Feuerungsanlagen. Besonders den von H. Maw (1) beschriebenen, von Crampton construirten und den von C. C. Dutton beschriebenen, von Whelpley und Storer erfundenen Ofen berücksichtigt Er bei Seiner Besprechung.

Petroleum.

A. Le Bel (2) hat Seine Untersuchungen über die *Petrole des Niederrheines* fortgesetzt. Er fand, dafs das in Seiner früheren Abhandlung zuletzt erwähnte Amylenjodhydrat aus zwei isomeren Verbindungen bestand, von denen die eine bei 130°, die andere bei 145° siedete. Es gelang Ihm, diese Verbindungen getrennt zu erhalten, indem Er auf die Kohlenwasserstoffe Salzsäure in der Kälte einwirken liefs; unter diesen Verhältnissen bildete sich ein Chlorhydrat, das bei 87° überging und nachher ein bei 130° siedendes Jodhydrat lieferte. Dagegen in der Wärme im zugeschmolzenen Rohr erzeugte Salzsäure ein Chlorhydrat von 95 bis 96° Siedepunkt, welches die Eigenschaften des von Würtz aus dem Aethyl-Allyl dargestellten besafs. Eben so gelang es Le Bel, aus dem bei 60 bis 70° C. destillirenden Antheile des Petroleums ein Hexylenchlorhydrat von 111 bis 113° Siedepunkt und ein solches von 121 bis 122° Siedepunkt zu gewinnen. Während man von Butylen und Amylen leicht mit Hülfe der Schwefelsäure zu den Isoalkoholen kommen konnte, gelang es bei dem Hexylen nur eine gepaarte Schwefelsäure zu erhalten, als man das Hexylen in langsamem Strome in die Schwefelsäure (66° B.) treten liefs, während dieselbe in einer Kältemischung stand. Durch Einwirkung von Wasser auf die gepaarte Säure erhielt Le Bel neben Dihexylen (160° Siedep.) den Alkohol, der bei 135 bis 140° siedet. — S. Dana-Hayes (3) schildert die *Geschichte und den jetzigen Betrieb der Petroleumindustrie* in Nord-Amerika.

(1) Jahresber. f. 1871, 1089. — (2) Compt. rend. 75, 267; Bull. soc. chim. [2] 18, 164. — (3) Am. Chemist 3, 401.

Petroleum. Die Petroleumindustrie begann sich zu entwickeln im Jahre 1858, im Jahre 1871 wurden von Amerika ausgeführt Petroleummassen im Werthe von 35 Millionen-Dollars. — Aus einer Beschreibung der Apparate zur Herstellung der Bohrlöcher für *Petroleumgewinnung* in Amerika und Galizien von A. Fauck (1) mag hier angeführt werden, dafs die ölführenden Landstriche am nördlichen und nordöstlichen Rande der Karpathen liegen, bei Limanowa in Westgalizien beginnen und sich in einer Breite von 1 bis 4 Meilen bis in die Moldau hinziehen. Man legt Bohrlöcher an von 200 bis 800 Fufs Tiefe; Quellen, welche täglich 5 bis 20 Centner Oel liefern, sind nicht selten, einzelne Bohrlöcher aber geben eine jährliche Ausbeute im Werthe von 50000 bis 80000 Gulden. — Nach J. Torrey (2) kommt in der Nähe der Stadt Mexico *Petroleum* vor, welches in ungereinigtem Zustande eine helle Strohfarbe besitzt. Selbst bei 210° F. entflammt es nicht. Beim Erhitzen beginnt es bei 270° F. Dämpfe zu entwickeln, aber erst bei 360 bis 370° F. kommt es in volles Sieden. Sein spec. Gew. beträgt bei 55·5° F. 32·25° B.

Leichte Petroleumöle. Marx (3) bespricht die Benutzung von *Ligroïn* zu Beleuchtungszwecken. Er beschreibt einige von der Firma Lilienfein und Lutscher in Stuttgart construirte Ligroïnlampen und theilt die Resultate von Versuchen mit, welche Kalb anstellte, um die Leuchtkraft dieser Lampen mit der von anderen Beleuchtungsmitteln zu vergleichen. Ohne Wiedergabe der Zeichnungen ist es nicht möglich, näher auf die mitgetheilten Zahlen einzugehen, es mag hier nur erwähnt werden, dafs Leuchtgas, wenn es für 2 fl. 36 kr. pro 1000 Cbf. verkauft wird, billigeres Licht liefert, als Erdöl und Ligroïn; erst wenn das Leuchtgas einen Preis von 6 fl. hätte, würde Petroleum mit demselben concurriren

(1) Berg- u Hüttenm. Zeitung 1872, Nr. 41 in Dingl. pol. J. [illegible], 237. — (2) Am. Chemist [illegible], 290. — (3) Dingl. pol. J. [illegible], 442.

können, aber selbst unter diesen Verhältnissen wäre Ligroïnbeleuchtung theurer als Gaslicht. — C. F. Chandler (1) bespricht den Schwindel, der namentlich in Amerika mit *unexplodirbaren leichten Petroleumölen* getrieben wird. Unter der Bezeichnung Liquidgas, Auroraoil, Safetygas, Petroline, Puroline, Anchoroil u. s. w. kommen Gemische von Petroleumäther mit Lohe, Alkanna, Salz, Cyankalium, Kartoffeln, Kalk, Curcuma, Schwefel, Eisen, Zwiebeln u. s. w. in den Handel, lauter Substanzen, die auf die Entzündlichkeit des Oeles absolut ohne Wirkung sind. Die Verkäufer preisen ihre Waare an, indem sie die Versuche über Entzündlichkeit des Oeles unter Verhältnissen anstellen, unter denen eine Explosion nicht eintreten kann. (3 bis 9 Th. Luft auf 1 Th. Petroleumdampf bewirken Explosion.) Nach Chandler ist jedes bei gewöhnlicher Temperatur entzündbare Petroleum gefährlich. Leichte Petroleumöle.

W. Wallace (2) stellte Versuche an über die Frage, ob Mineralöle, die unter dem Namen „Lubricatingoil" in den Handel gebracht werden, gröfsere Gefahr als fette Oele bei dem Einfetten der Gespinnstfasern mit sich bringen. Er bestimmte von einer Reihe solcher Mineralöle und fetter Oele das specifiche Gew. und den Entzündungspunkt. Mineralöl und fettes Oel als Schmiermittel.

Mineralöle:				Fette Oele:		
	Spec. Gew.	Entzündungspunkt			Spec. Gew.	Entzündungsp..
1.	0·883	293° F.	1.	Fischthran	0·928	492° F
2.	0·881	300 „	2.	Oleïn	0·917	320 „
3.	0·890	338 „	3.	Olivenöl	—	420 „
4.	0·894	322 „	4.	Dasselbe, rein	0·920	500 „
5.	0·882	332 „	5.	Rapsöl	0·913	440 „
6.	0·883	308 „	6.	Schweinefett	0·914	560 „
7.	0·890	328 „	7.	Talgöl	0·915	490 „
8.	0·885	297 „	8.	Baumwollsamenöl	0·918	580 „
9.	0·900	309 „				

(1) Am. Chemist 5, 409 u. 446; 6, 20 u. 41; Monit. scientif. [3] 5, 676 u. 962; Dingl. pol. J. 215, 578. — (2) Am. Chemist 6, 67.

Aus diesen Zahlen folgt, dafs das am häufigsten zum Einfetten von Gespinnsten benutzte Oleïn sich leichter entzündet, als manche Sorten der Mineralöle. Bedenkt man aufserdem, dafs die fetten Oele leicht durch spontane Oxydation die Selbstentzündung von mit ihnen getränkten Gespinnstfasern bewirken können, eine Erscheinung, welche Mineralöle nie zeigen, so kommt man zu der Ansicht, dafs Mineralöle von hohem specifischem Gewichte weniger gefährlich sind, als fette Oele.

Ozokerit. In einem Berichte über eine Ausstellung in Dublin werden weitere (1) Notizen über die *Ozokeritkerzen* (2) gegeben, welche dort von der Firma Field in London ausgestellt waren. Es wird mitgetheilt, dafs Field jetzt zum Färben der Kerzen Maure, Magenta und andere Anilinfarben benutze. Nach Letheby's Beobachtungen besitzt das Ozokerit eine grofse Leuchtkraft. Braucht man um eine bestimmte Lichtmenge zu erzeugen von vorzüglichen Wallrathkerzen 1000 g, so sind zur Erzeugung desselben Lichtes nöthig

Ozokeritkerze	754 g.
Paraffinkerze	798 bis 891 „
Wallrathkerze	1000 „
Wachskerze	1150 „

Asphalt. J. S. Newberry (3) spricht die Ansicht aus, dafs die in der Natur vorkommenden *Asphaltlager* aus dem Verdampfungsrückstande von Petroleum beständen. Er stellt die Orte zusammen, an denen in Nordamerika Asphalt gefunden wurde und bespricht die technische Verwerthbarkeit der verschiedenen Asphalte. Seiner Ansicht nach ist besonders der Asphalt von Trinidad von grofser technischer Bedeutung. — Le Bel und A. Muntz (4) untersuchten die *färbende Substanz im Erdpech.* Halbflüssiger

(1) Chem. News **26**, 161; Dingl. pol. J. **206**, 244. — (2) Jahresber. f. 1871, 1090. — (3) Am. Chemist **2**, 427. — (4) Bull. soc. chim. [2] **17**, 156.

Asphalt vom Niederrhein, ein ähnliches Präparat aus China und ein Erdpech aus der Wüste zwischen Nil und rothem Meer wurden mit Aether erschöpft, der Rückstand in Schwefelkohlenstoff gelöst, die Lösung filtrirt, verdampft und der Verdampfungsrückstand untersucht. Die beiden ersten Asphaltarten gaben dabei ein Pulver, welches 86·2 bis 86·8 Proc. Kohlenstoff und 8·7 bis 8·8 Proc. Wasserstoff enthielt. Das ägyptische Erdpech aber lieferte einen Rückstand, welcher 70·1 Proc. Kohlenstoff, 7·7 Proc. Wasserstoff und aufserdem 11·2 Proc. Asche enthielt, in der Eisen, Kalk, Magnesia und Schwefel nachzuweisen war. Eine so aschenreiche Substanz war in Schwefelkohlenstoff vollständig löslich.

G. Th. Gerlach (1) untersuchte die *Gaswasser* einiger Städte. In 100 cbcm derselben war enthalten in Grammen : Gaswasser.

	In Chemnitz	andere sächsische Stadt	Bonn
Natriumhyposulfit	0·1036	0·1628	0·5032
Schwefelammonium	0·0340	0·0646	0·6222
Saures Ammoniumcarbonat	0·1050	0·1470	0·2450
Neutr. Ammoniumcarbonat	0·4560	0·7680	3·3120
Ammoniumsulfat	0·0462	0·0858	0·1320
Chlorammonium	3·0495	1·7120	0·3745
	3·7943	2·9402	5·1889

In Chemnitz benutzt man Zwickauer Kohlen, in der anderen sächsischen Gasfabrik verarbeitet man ein Gemisch von Zwickauer und schlesischen Kohlen, in Bonn bereitet man Gas aus Ruhrkohlen. Aehnlich wie in Bonn fand Gerlach das Wasser zusammengesetzt, welches in Trier und in Zürich bei der Destillation von Saarkohlen sich bildete. Die Zwickauer Kohlen liefern allein eine hervorragende Menge von Chlorammonium. Dasselbe kann seine Quelle nur in einem *Kochsalzgehalte der Steinkohlen* haben, der bisher nicht beobachtet wurde, weil eben unter Bildung

(1) Dingl. pol. J. **205**, 552.

von Chlorammonium auch bei der Herstellung der Asche der Kohle deren Kochsalzgehalt zerstört wird. Gerlach berechnet den Gehalt der Asche von Zwickauer Kohle an Kochsalz auf 15 Proc.

Schwefelkohlenstoff im Leuchtgase. Vernon Harcourt (1) beobachtete, dafs Schwefelkohlenstoff mit Wasserstoff gemischt durch ein glühendes Rohr geleitet Schwefelwasserstoff bildet. Er schlägt deshalb vor, den *Schwefelkohlenstoff im Leuchtgase* dadurch zu zerstören, dafs man das Gas durch eine glühende Röhre leite. Ein Gas, das in 100 Cbf. 30 Gran Schwefel enthielt wurde durch Hindurchleiten desselben durch ein rothglühendes Rohr und durch einen mit Eisenoxyd gefüllten Reiniger so weit von Schwefel befreit, dafs es nur 5 bis 6 Gran Schwefel in 100 Cbf. enthielt.

Sauerstoffbeleuchtung. Ueber die Beleuchtungsweise, welche Tessié du Mothay vorschlug, bei der Sauerstoff auf eine Gasflamme geleitet und dadurch die Temperatur und die Leuchtkraft erhöht wird, berichtet E. Mack (2) in Wien sehr günstig, während Thomas in Paris diese Beleuchtungsweise für zu theuer und deshalb nur in einzelnen Fällen für anwendbar hält.

Einflufs von Kautschuk auf das Gas. C. Zulkowsky (3) macht darauf aufmerksam, dafs *Kautschukröhren einen bedeutenden Einflufs auf die Lichtstärke des Leuchtgases* ausüben. Er überzeugte Sich durch directe Versuche, dafs Kautschuk dem Leuchtgase durch Absorption der specifisch schweren Kohlenwasserstoffe die leuchtenden Bestandtheile entziehe. Durch eine Kautschukleitung von 4·26 m Länge wurde die Leuchtkraft eines Gases von 11·2 bis 13·2 Kerzen auf 7·5 bis 10·7 Kerzen reducirt. Kautschuk nahm aus einem Leuchtgas bei 51-stündiger Berührung 8·64 Proc. seines Gewichtes an Kohlenwasserstoffen auf, welche schnell im Vacuum, langsam

(1) Am. Chemist **3**, 84; Chem. News **26**, 267; Dingl. pol. J. **206**, 335. — (2) Dingl. pol. J. **206**, 77. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 759; Dingl. pol. J. **206**, 313.

an gewöhnlicher Luft theilweise wieder abgegeben wurden. Reines Aethylen und reinen Benzoldampf nimmt Kautschuk sehr rasch auf. Bei Analysen von Leuchtgas oder ähnlichen Gasen müssen deshalb Kautschukröhren thunlichst vermieden werden.

T. M. Blossom (1) giebt in einer Reihe von Abhandlungen eine eingehende Schilderung der *Kautschuk- und Guttapercha-Industrie*. Einen Auszug gestattet die Arbeit nicht. — A. W. Wright (2) beobachtete, dafs *vulkanisirter Kautschuk* durch Ozon so verändert wird, dafs sich seine Oberfläche mit Schwefelsäurehydrat bedeckt. Der Schwefelgehalt des Kautschuks wird direct zu schwefliger Säure oxydirt und diese geht an feuchter Luft rasch in Schwefelsäure über. Namentlich störend wirkt diese Veränderung des Kautschuks an den Ebonitsäulen, welche als Isolatoren an der Holtz'schen Elektrisirmaschine benutzt sind, ihre Oberfläche wird dadurch leitend. Abreiben mit Magnesia usta ist nach Wright das beste Hülfsmittel in diesem Falle. — Um *Kautschukstopfen zu schneiden oder zu durchbohren* benetzt W. F. Donkin (3) das Messer oder den Korkbohrer mit einer Lösung von Aetzalkalien (von gewöhnlicher Reagentienstärke) und benutzt als Unterlage für den Kautschukstopfen eine glatte Korkfläche. Harze, Kautschuk und Guttapercha.

In Ackermann's Gewerbezeitung (4) wird eine Beschreibung der Fabrikation von *Harzöl* gegeben. Bei der Destillation von (vorzugsweise amerikanischem) Harz geht zunächst ein Gemisch von sauer reagirendem Wasser und leichtem Oel (Pinolin) über, nachher kommt das schwerere eigentliche Harzöl. Das saure Wasser wird mit Kalk neutralisirt und das erhaltene Calciumacetat zur Essigsäurefabrikation verwendet. Das Pinolin wird rectificirt direct in den Handel gebracht. Das Harzöl wird einen Tag mit Harzöl.

(1) Monit. scientif. [3] **2**, 85, 232, 327, 521; Am. Chemist **2**, 230, 287, 329, 378. — (2) Pogg. Ann. **146**, 626; Phil. Mag. [4] **44**, 285. — (3) Chem. News **26**, 104. — (4) Dingl. pol. J. **206**, 246.

Wasser gekocht, dann mit Natronlauge von 36° B. verseift und dieses Gemisch der Destillation unterworfen. Man bekommt dabei als Destillat „Côdöl secunda“, durch Wiederholung der ganzen Behandlung bekommt man „Côdöl prima“. Die Rückstände der Destillationen werden als „Schmiedepech“ verwerthet. Es wird in dem citirten Artikel auch angedeutet, zu welchen Zwecken das Harzöl vorzüglich verwendet wird.

Fossiles Harz. J. Guareschi (1) untersuchte ein *fossiles Erdharz* aus dem oberen Arnothale. Dasselbe bildet gelbliche zerreibliche Klumpen, die mit rufsender Flamme brennen und Aehnlichkeit mit dem Thüringer *Pyropissit* haben. Das Harz enthält 40 Proc. organische Substanzen, aus denen ein in Alkohol leicht lösliches Harz ($C_{10}H_{16}O_2$) und ein in Alkohol kaum, aber leicht in Benzin lösliches Harz ($C_{40}H_{58}O_5$) isolirt werden konnte. Diese Harze können sich aus dem Tereben der Nadelhölzer durch Aufnahme von Sauerstoff und Abspaltung von Wasser gebildet haben.

Benzoëharz. J. Wiesner (2) suchte die *Abstammung und Bildungsweise des Benzoëharzes von Singapore* zu bestimmen. Es standen Ihm botanische Präparate von dem Baume zur Verfügung, aus dem in Singapore das Harz gewonnen wird. Er zeigte, dafs, obgleich das Benzoëharz von Singapore durch seinen Zimmtsäuregehalt von anderen Benzoësorten sich unterscheidet, doch auch in Singapore das Harz von Styrax Benzoïn gewonnen wird. Er ist der Ansicht, dafs das Harz in der Rinde des Baumes gebildet wird, wenigstens gelang es Ihm, zu zeigen, dafs die Zimmtsäure in der Mittelrinde des Baumes erzeugt wird. — Derselbe (3) untersuchte eine Varietät von *Drachenblut* von Socotora.

Drachenblut. Dieses Harz stammt nach Wiesner's Ansicht von Cala-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 289; Chem. Centr. 1872, 343. — (2) J. Wiesner, Mikrosk. Untersuchungen, Stuttgart bei J. Maier, S. 87. — (3) Daselbst S. 91.

mus Draco, dasselbe giebt an absoluten Alkohol 90·5 Proc. ab, die Aschenmenge beträgt 3·45 Proc.

Rob. Schlesinger (1) stellte durch mikroskopische und chemische Prüfung fest, dafs nur der mittlere Theil der *Quillajarinde* Saponin enthält. Quillajarinde.

Pflanzen- und Thierfaser, Färberei.

Korkstopfen.

Fr. Ruschhaupt (2) tränkt Korkstopfen, um sie gasdicht zu machen, mit Paraffin.

Conserviren von Holz.

H. Buell (3) schildert in einer längeren Abhandlung die *Präservirung von Bauholz*. Er giebt einen geschichtlichen Ueberblick über die Entwickelung der Industrie, deutet dann an, was durch das Präserviren erreicht werden soll und zeigt, namentlich auch durch Kostenberechnungen, das Verhältnifs der verschiedenen Präservirungsmethoden zu einander. — T. J. Cram (4) bespricht in einer ausführlichen Abhandlung die Bedingungen, welche durch die Antiseptica bei dem *Conserviren des Holzes* erfüllt werden müssen. Er schildert die Wirksamkeit der verschiedenen Conservirungsmethoden und beschreibt schliefslich ein neues Verfahren, welches von Ch. A. Seely erfunden ist. Bei dieser Methode wird der carbolsäurehaltige Antheil des Steinkohlentheeröles (Siedep. 500 bis 600° F.) als Conservirungsmittel benutzt. Das Holz wird mit diesem Oele in Kessel eingeschlossen auf 212 bis 300° F. erhitzt. Wenn durch diese Erwärmung alles Wasser in dem Holze verdampft ist, so dafs die Poren desselben nur noch kleine Mengen von Dampf enthalten, läfst man eine neue Menge kalten Oeles in den Kessel treten. Dadurch wird der Dampf in den Poren des Holzes verdichtet und an seine

(1) J. Wiesner, Mikrosk. Untersuchungen, Stuttgart bei J. Maier, S. 94. — (2) Dingl. pol. J. **206**, 428. — (3) Monit. scientif. [3] **2**, 756. — (4) Am. Chemist **2**, 302 u. 332.

Stelle tritt das conservirende Oel. — Der zu diesem Procefs nöthige Apparat ist im Original durch eine Zeichnung erklärt.

Flammenschutz für Holz und Gewebe.

Fr. Sieburger (1) bespricht die Mittel, die man benutzen kann, um *Holz gegen Feuer zu bewahren.* Chlorzink und Wasserglas, welche man jetzt am meisten anwendet, besitzen grofse Nachtheile. Das Chlorzink verbreitet bei höherer Temperatur einen Dampf, in dem das Athmen unmöglich ist, Wasserglas wird leicht vom Holz weggewaschen. Sieburger erinnert deshalb an bewährte ältere feuersichere Anstriche für Holz. Der eine besteht darin, dafs man Holz wiederholt mit der Lösung eines Gemisches von 3 Th. Alaun und 1 Theil Eisenvitriol bestreicht und nach dem Trocknen einen Anstrich von Eisenvitriollösung, in der Thon suspendirt ist, auf das Holz bringt. — Der andere Anstrich wird so ausgeführt, dafs man das Holz wiederholt mit dünnem Leim bestreicht, so lange derselbe aufgenommen wird. Auf die Leimschicht, welche das Holz schliefslich bedeckt, streut man ein Gemisch von 1 Th. Schwefel, 1 Th. Thon und 6 Th. Eisenvitriol.

A. Patera (2) empfiehlt als *Flammenschutzmittel* für Gewebe, Holz u. s. w. ein Gemisch von 4 Th. Borax und 3 Th. Bittersalz. 7 Loth des Gemisches werden in 20 bis 30 Loth warmen Wassers gelöst, mit der Lösung die trockenen Gegenstände imprägnirt und wieder getrocknet. Denselben Zweck erreicht man auch durch ein Gemenge von Ammoniumsulfat und Gyps.

Papierzeug aus Holz.

Sinclair (3) beschreibt den von Ihm benutzten Apparat, um aus Holz auf chemischem Wege Papierzeug zu gewinnen. Ohne Zeichnung ist die Beschreibung nicht wiederzugeben.

(1) Dingl. pol. J. **205**, 277. — (2) Ann. Chem. Pharm. **161**, 282; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. **21**, 566; Dingl. pol. J. **203**, 481. — (3) Dingl. pol. J. **206**, 235.

Dendritische Flecken auf Papier.

A. Liversidge (1) theilt mit, dafs die *dendritenförmigen Flecken auf Papier* unorganischer Natur wären. H. Müller erklärt, dafs Er diese Flecke als durch die Bronze der Maschinentheile hervorgebracht betrachte. Friswell und Spiller machen darauf aufmerksam, dafs solche Flecken auf präparirtem Albuminpapier von metallischem Silber gebildet würden.

Unterscheidung der Pflanzenfasern.

Vetillard (2) giebt eine mikroskopische Unterscheidung der Pflanzenfasern.

Trennung von Seide, Wolle und Pflanzenfasern.

E. Kopp (3) spricht über die Methoden zur Unterscheidung und Trennung von Seide, Wolle und Pflanzenfasern in gemischten Geweben. Da die Originalabhandlung eine kurze Wiedergabe nicht zuläfst, müssen wir auf jene selbst verweisen.

Mikroskopische Prüfung der Gespinnstfasern.

J. Wiesner (4) führte mikroskopische Untersuchungen der in der Textilindustrie verwendeten *Samenhaare* durch. Er berücksichtigte aufser Baumwolle die Wolle der Wollbäume (Bombax), die vegetabilische Seide (Soie végétale v. Soyeuse) und die Samenwolle der Rohrkolben. — R. Schlesinger (5) stellte durch mikroskopische Untersuchungen die morphologischen Eigenschaften des *neuseeländischen Flachses* (Blattgefäfsbündel von Phormium tenax Forst.) fest. — J. Wiesner und A. Ungerer (6) untersuchten mit Hülfe des Mikroskops die Bastfasern von Boehmeria tenacissima und nivea, welche unter der Bezeichnung *Chinagras* oder *Faser Ramié* im Handel gehen. — J. Wiesner (7) suchte unter Benutzung des Mikroskops die *morphologischen Kennzeichen* einer gröfseren Anzahl von *indischen Pflanzenfasern* festzustellen. — J. Wiesner

(1) Chem. News **25**, 284; **26**, 11; Chem. Soc. J. [2] **10**, 646. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1872, 342; vgl. Jahresber. f. 1871, 1103. — (3) Dingl. pol. J. **205**, 563; Chem. News **26**, 100; Zeitschr. anal. Chem. 1872, 451. — (4) Mikroskopische Untersuchungen von Julius Wiesner, Stuttgart bei Julius Maier, S. 1. — (5) Daselbst S. 16. — (6) Daselbst S. 18. — (7) Daselbst S. 24.

Mikroskopische Prüfung der Gespinnstfasern.

und A. Prasch (1) machten mikroskopische Beobachtungen an verschiedenen *Seidearten*. Sie haben aufser den Coconfäden des gewöhnlichen Seidenspinners (Bombyx mori) die Seide untersucht, welche Bomb. (Saturnia) Cynthia, Bomb. (Antheraea) Yama-maï, Bomb. (Antheraea) Mylitta, Bomb. (Tropaea) Selene und Bomb. Faidherbii (Attacus Bauhiniae Guerin) liefern. Aus der Abhandlung sei nur hervorgehoben, dafs Sie nicht, wie Bolley und Schoch annehmen, die Streifen auf den Coconfäden seien dadurch veranlafst, dafs das Spinnorgan der Raupen siebartig durchlöchert sei, so dafs der Coconfaden eigentlich ein durch Seidenleim zusammen gehaltenes Bündel von feinen Fäden darstelle, dafs Sie vielmehr zu der Ansicht gekommen sind, der Faden sei ursprünglich homogen, erst nachträglich finde eine Differenzirung verschieden dichter Partien statt.

Schwefeln von Wolle.

Statt den Schwefel in den Kammern zu verbrennen, in denen das *Schwefeln der Wolle* vorgenommen wird, schlägt Bastaërt (2) vor, den Schwefel in Schalen auf einem besonderen Heerde zu verbrennen und die aufsteigende schweflige Säure durch ein Rohr der Kammer zuzuführen, durch welches zu gleicher Zeit ein schwacher Dampfstrom geführt wird, um die schweflige Säure gehörig in Bewegung zu halten. Namentlich für Kammern, in denen continuirlich gebleicht wird, durch welche mit Hülfe von Rollen das Gewebe hindurchgezogen wird, wird die Einrichtung empfohlen. — Auch ist vorgeschlagen, die Bleichkammern ganz aus Glas herzustellen, damit das Licht den Bleichprocefs unterstützen kann.

Entfetten der Wolle.

Das *Entfetten der Wolle mit Schwefelkohlenstoff* (3) ist in neuerer Zeit wieder aufgegeben, namentlich da es schwer gelingt, die Wolle ohne Gelbfärbung mit Schwefel-

(1) Mikroskopische Untersuchungen von Julius Wiesner, Stuttgart bei Julius Maier, S. 45. — (2) Aus Reimann's Färberzeitung in Dingl. pol. J. **204**, 259. — (3) Dingl. pol. J. **206**, 502.

kohlenstoff zu entfetten. Diese Gelbfärbung tritt erst ein, wenn die Wolle, um von dem Schwefelkohlenstoff befreit zu werden, erhitzt wird. Mit Dampf den Schwefelkohlenstoff abzublasen ist am wenigsten räthlich, gerade bei dieser Behandlung wird die Wolle gelb. Das Entfernen des Schwefelkohlenstoffs durch heifses Wasser oder warme Luft lassen zwar das Gelbwerden der Wolle weniger eintreten, sie aber verlangen zu complicirte Apparate zur Wiederverdichtung der Dämpfe oder bringen zu grofse Verluste an Schwefelkohlenstoff mit sich.

P. Havrez (1) suchte die Vorgänge bei dem *Alauniren der Wolle* zu erklären. Kleine Mengen von Alaun lagern in der Wolle Thonerdehydrat ab, grofse Mengen von Alaun lösen aber die Thonerde wieder auf. Wenn man also wenig Alaun anwendet, bekommt man schönere Farben als bei Benutzung von viel Alaun. In der Hitze wirkt Alaun besser als in der Kälte und mit der Dauer des Kochens nimmt die Menge der abgelagerten Thonerde zu. Directe Versuche zeigten Havrez, dafs nicht die kleinen Mengen von alkalisch reagirenden Substanzen, welche aus der Bleicherei der Wolle anhaften konnten und welche aus kleinen Alaunmengen die Thonerde wohl hätten niederschlagen können, während sie gröfseren Alaunmengen gegenüber unwirksam sein würden, nicht die obigen Erscheinungen bedingten. Selbst mit Salpetersäure gewaschene Wolle zeigte dasselbe Verhalten. Reimann (2) macht den Versuch, die Thatsache durch dialytische Vorgänge zu erklären. Alauniren der Wolle.

C. M. Kurtz (3) empfiehlt die Verwendung von *Tannin* in der Färberei an Stelle der gerbstoffhaltigen Materialien. Er schildert die Fabrikation des Tannins aus chinesischen oder japanesischen Gallen. Tannin als Beize.

(1) Monit. scientif. [3] **2**, 598. — (2) Färberzeitung 1872, Nr. 32 in Dingl. pol. J. **205**, 491. — (3) Dingl. pol. J. **205**, 576.

Degummiren der Seide.

In Reimann's Färberzeitung wird ein Verfahren geschildert, nach dem man die *Seide degummiren* (1) kann durch einfaches Hindurchziehen durch heiſse Seifenbäder, ohne daſs die Seide durch das Kochen mit der Seife leidet.

Wasser zur Färberei.

Ein Correspondent von Reimann's Färberzeitung (2) behauptet, daſs ein Gehalt an „Kochsalz und etwas Kalk" im Wasser die Verwendung desselben für die Färberei und Bleicherei sehr vortheilhaft mache.

Bleipikrat zum Beschweren der Seide.

Nach F. Springmühl (3) wird *pikrinsaures Bleioxyd zum beschwerenden Färben der Seide* benutzt. Ein Gehalt an diesem Salze macht die Seide leicht entzündlich, schon durch Reibung auf Steinen kann man die Seide zu lebhaftem Verglimmen bringen. — Einen Gehalt an diesem Salze erkennt man in der Seide leicht durch Behandlung einer Probe mit einer Lösung von chroms. Kali. Durch dieses wird chroms. Blei gebildet, Pikrinsäure geht in wässerige Lösung und kann durch die gewöhnlichen Reactionen erkannt werden.

Chevreul's Farbenkreise.

P. Havrez (4) veröffentlicht mathematische Formeln, welche unter Benutzung von Chevreul's Farbenkreisen zur Bestimmung der Nuance einer Farbe angewandt werden können. Chevreul (5) begrüſst diese Arbeit als eine weitere Entwickelung der von Ihm früher angegebenen Methoden. Derselbe (6) hatte Gelegenheit, Seine Untersuchungsmethode auf einen Seidendamast von Lyon anzuwenden, Er theilt die Resultate dieser Untersuchung mit. Derselbe (7) widerlegt auch die Angaben von A. Gruyer, wonach Chevreul's Farbenkreise die Technik der Färberei in ihrer Entwickelung gestört haben sollten.

(1) Dingl. pol. J. **204**, 259. — (2) Reimann's Färberzeitung 1872, Nr. 9 in Dingl. pol. J. **203**, 422. — (3) Dingl. pol. J. **203**, 245. — (4) Compt. rend. **75**, 1103. — (5) Compt. rend. **74**, 294. — (6) Compt. rend. **75**, 744. — (7) Compt. rend. **75**, 826, 902, 998.

E. Vial (1) erfand eine neue Methode des *Zeugdruckes mit metallischem Silber*. Gewebe, die man mit einer Lösung von Silbernitrat getränkt hat, erhalten Zeichnungen durch abgeschiedenes metallisches Silber (grau bis schwarz, je nach der Concentration der angewendeten Silberlösung), wenn man Cliché's von Kupfer, Zink oder Blei auf dieselben aufdruckt. Bei Kupferplatten mufs man die Stellen, welche nicht abgedruckt werden sollen, galvanisch mit Silber überziehen; dagegen auf Stahlplatten mufs man die gewünschten Zeichnungen galvanisch in Kupfer herstellen. Nach dem Druck braucht man die Gewebe nur mit Wasser zu waschen, um die Grundfläche derselben unempfindlich zu machen. Zeugdruck mit metallischem Silber.

R. Böttger (2) stellt *Antimonblau* her, indem Er Antimon in Königswasser löst und der durch granulirtes Glas filtrirten Lösung Blutlaugensalzlösung zusetzt, so lange ein Niederschlag entsteht. Das Blau steht dem Ultramarin sehr nahe. Mit Chromgelb oder Zinkgelb (Zinkchromat) liefert es ein feuriges Grün. Antimonblau.

R. Wagner (3) giebt an, dafs man das in neuerer Zeit (4) von verschiedenen Seiten vorgeschlagene *Molybdänblau* sehr schön erhalte, wenn man 20 Th. Natriummolybdat und 20 Th. Natriumhyposulfit in 250 Th. Wasser löse, zum Sieden erhitze und dann 6 bis 8 Th. Salzsäure von gewöhnlicher Concentration zufüge. Molybdänblau.

Frank W. Draper (5) bespricht die giftige Wirkung *arsenhaltiger grüner Farben*. Er giebt an, dafs Scheele's Grün, Schweinfurter Grün, Mineralgrün, Smaragdgrün, Wiener Grün, Braunschweiger Grün mit Arsen dargestellt würden. In Frankreich bezeichne man solches Grün als „englisches". Er schildert schliefslich die Wirkung der Arsenhaltige grüne Farben.

(1) Compt. rend. **74**, 1486; Dingl. pol. J. **205**, 60. — (2) Aus Böttger's pol. Notizbl. 1872, Nr. 7 in Dingl. pol. J. **204**, 160. — (3) Aus Wagner's Jahresber. f. 1871 in Dingl. pol. J. **205**, 386. — (4) Jahresber. f. 1871, 1107. — (5) Monit. scientif. [3] **2**, 881.

Arsengrüne bei ihrer Verwendung in den verschiedenen Industriezweigen und giebt dabei eine interessante Zusammenstellung von Vergiftungsfällen. — Louis Boy (1) protestirt gegen die Behauptung Draper's, dafs in Frankreich arsenhaltiges Grün als „englisches" bezeichnet würde, englisches Grün sei nur ein Gemisch von Bleichromat und Berliner Blau.

Chinesisches Grün.

S. Cloëz und Er. Guignet (2) untersuchten die chemische Natur des *chinesischen Grüns*. Diese Farbe ist ein Lack, enthält 9 Proc. Wasser und 26·2 Proc. Asche. Löst man 100 g Lokao in 4 l Wasser, in denen 100 g Ammoniumcarbonat gelöst sind, filtrirt und versetzt das Filtrat mit Alkohol, so bekommt man einen blauen Niederschlag, der das Ammoniumsalz des eigentlichen Farbstoffes ist und der bei 100° getrocknet die Zusammensetzung hat $C_{56}H_{33}O_{33} . NH_4O$, so dafs der reine freie Farbstoff *(Lokaïn)* der Formel $C_{56}H_{34}O_{34}$ entspricht. — Verdünnte Schwefelsäure spaltet das Lokaïn in Traubenzucker, einen unlöslichen Körper und eine lösliche, durch Bleiessig fällbare Substanz; das Lokaïn ist also ein Glucosid. Das in Wasser unlösliche Spaltungsproduct hat röthlich-braune Farbe, bei 100° getrocknet hat es die Zusammensetzung $C_{18}H_8O_{10}$ *(Lokaëtin)*. — Durch concentrirte Schwefelsäure wird Lokaëtin leicht zu einer dunkel purpurbraunen Flüssigkeit gelöst, welche beim Verdünnen mit Wasser ein braunes Pulver von der Zusammensetzung $C_{18}H_6O_8$ fallen läfst. — Salpetersäure führt Lokaëtin in Oxalsäure und eine intensiv gelb färbende krystallisirende aber von der Pikrinsäure verschiedene Verbindung über.

F. Grace Calvert (3) hielt eine Reihe von Vorträgen

(1) Monit. scientif. [3] **2**, 1023. — (2) Compt. rend. **74**, 994; Bull. soc. chim. [2] **17**, 247; Monit. scientif. [3] **2**, 394; Dingl. pol. J. **204**, 393. — (3) Chem. News **26**, 7, 31, 41, 54, 65, 89, 114, 140, 151 u. 166; Monit. scientif. [3] **2**, 22, 241 u. 385; Am. Chemist **3**, 125, 167, 221.

über die *Chemie der Farbstoffe* (ausgeschlossen blieben die Anilinfarben), welche ausführlich in den Chem. News abgedruckt sind.

Cochenille.

Nach Er. Guignet (1) bestehen die auf mit *Cochenille* gefärbten Stoffen auftretenden schwarzen Flecke aus carmins. Kalk, einem Salze, das in Essigsäure löslich ist und beim Verdampfen dieser Lösung als schwarzer Rückstand hinterbleibt.

Stempelfarbe.

R. Böttger (2) bereitet eine gegen Säuren, Alkalien und Chlor ächte *Stempelfarbe*, indem Er gröblich zerstofsene Anacardiumnüsse mit Petroleumäther auszieht und das Lösungsmittel von dem Fette nachher verdampft. Der Rückstand, das vegetabilische Oel der Nüsse, giebt beim Drucken nicht sofort schwarze Zeichen, das tiefe Schwarz tritt aber hervor, wenn man die Druckschrift mit Ammoniak oder Kalkwasser behandelt.

Schwarzfärben von Wolle und Halbwolle.

Nach dem „Wollengewerbe" erzeugt man auf ganz oder halbwollenen Doubles *Schwarz* (3), indem man 3 Stück des Gewebes in einer Lösung von 5 Pfd. Kaliumchromat, 2 Pfd. Kupfervitriol und 1 Pfd. Schwefelsäure anderthalb Stunden kocht, über Nacht in dem Sud liegen läfst und dann mit einem Färbebad von 100 Pfd. Blauholz, 10 Pfd. Gelbholz und 1 l Ammoniak ausfärbt. — Für jede weitere Portion Zeug setzt man der Beize 4 Pfd. Kaliumchromat, 1·5 Pfd. Kupfervitriol und 1 Pfd. Schwefelsäure zu. Dem Farbbade setzt man kleinere Quantitäten der Farbhölzer und nur 0·5 l Ammoniak zu.

Isopurpursäure.

Ueber E. Kopp's Untersuchungen der *Isopurpursäure* und ihre Salze als Farbmittel wurde schon S. 707 berichtet.

Fälschung von Fuchsin mit Zucker.

W. F. Gintl (4) macht darauf aufmerksam, dafs *Fuchsin* häufig *mit Zucker gefälscht* sei. Qualitativ kann

(1) Bull. soc. chim. [2] **18**, 162; im Ausz. Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 728; Dingl. pol. J. **206**, 246. — (2) Jahresber. d. pol. Vereins in Frankfurt a. M. 1870 bis 1871, 19; Dingl. pol. J. **205**, 491. — (3) Dingl. pol. J. **205**, 387. — (4) Dingl. pol. J. **204**, 168.

man den Zusatz leicht erkennen, wenn man eine Probe von dem Fuchsin mit Alkohol behandelt, in dem der Zucker sich nicht löst. Um den Gehalt an Zucker quantitativ zu ermitteln, fällt Er das Fuchsin aus der wässerigen Lösung durch Pikrinsäure, beseitigt die Pikrinsäure aus dem Filtrat durch Bleiacetat und bestimmt den Zuckergehalt der Lösung polarimetrisch.

Arsengehalt von Fuchsin. F. Springmühl (1) stellte Versuche an, um die *Schädlichkeit des Arsenfuchsins* mit Bezug auf die mit diesem Farbstoffe gefärbte Faser festzustellen. Er bestimmte den Arsengehalt von verschiedenen Fuchsinproben zu 0·25 bis 6·5 Proc. Mit dem arsenreichsten Fuchsin wurden Färbeproben angestellt. In einer Lösung desselben, welche 6·5 mg Arsen enthielt, wurde 1 Quadratfuſs Wollenzeug gefärbt, dann wurde in dem zurückbleibenden Farbbade und in den Waschwassern der Arsengehalt bestimmt und es wurde so ermittelt, daſs das Zeug 0·1 mg Arsen aufgenommen hatte. — Fuchsin wird auch zur Färbung von Getränken benutzt. 0·02 g Fuchsin reichen aus, um 1 l Alkohol roth zu färben. Bei Berücksichtigung des obigen Arsengehaltes ist eine giftige Wirkung solcher gefärbten Liqueure, wenn sie nicht geradezu literweise genossen werden, nicht anzunehmen. — Ueberall, wo die Anilinfarben trocken zur Verwendung kommen, z. B. in Pastellfarben, ist aber auf das sorgfältigste auf arsenfreie Farben zu achten.

Giftfreie Anilinfarben. Ch. Girard und G. de Laire (2) suchen die Giftigkeit vieler *Anilinfarben* dadurch zu beseitigen, daſs Sie nicht das mit Arsensäure dargestellte Rosanilin zu ihrer Bereitung benutzen, sondern von den secundären und tertiären Monaminen der aromatischen Reihe ausgehen. Sie bereiten beispielsweise Diphenylamin durch Erhitzen

(1) Musterzeitung 1872, Nr. 28 in Dingl. pol. J. **205**, 174. — (2) Compt. rend. **74**, 1556; Monit. scientif. [3] **2**, 591; Dingl. pol. J. **205**, 267.

von gleichen Aequivalenten Anilin und vollständig trocknem Anilinchlorhydrat während 10 bis 11 Stunden auf eine Temperatur von 260° C. (5 bis 6 Atmosphären Druck), Lösen des Productes in starker Salzsäure und Zersetzung des Salzes in der Lösung durch Zusatz von viel Wasser. Von dem Diphenylamin kommen Sie zu Anilinblau, indem Sie 12 kg Kohlenstoffsesquichlorür mit 10 kg Diphenylamin auf 180° C. erhitzen, bis die berechnete Menge von Kohlenstoffprotochlorür überdestillirt ist. Das erhaltene Rohblau wird gereinigt, indem man es in dem doppelten Gewicht Anilin löst und die Lösung in ihr zehnfaches Gewicht Benzin gieſst; der Niederschlag wird darauf mit Benzin gewaschen, oder man löst ihn in alkoholischer Kalilauge und fällt ihn wieder durch Salzsäure. — Auf den Einwurf von Ch. Lauth (1), daſs Er schon im Jahre 1861 (3) eine Methode für die Darstellung von Anilinfarben aus secundären Phenylaminen angegeben habe, erwidern Girard und de Laire (2), daſs Lauth damals speciell mit dem Methylanilin sich beschäftigt und Seiner Arbeit nicht die allgemeine Bedeutung für die ganze Anilinfarbenindustrie gegeben habe, als Sie es versuchten. Giftfreie Anilinfarben.

M. S. (4) giebt an, daſs man *Baumwolle ohne Beize mit Fuchsin färben* könne, wenn man sie zuerst 3/4 Stunden durch heiſses Wasser nimmt und dann in ein Färbebad bringt, welches 1/4 Pfd. Fuchsin in 100 Pfd. siedenden Wassers enthält. In diesem Bade muſs die Baumwolle, nachdem sie durch Umziehen in der Lösung vollständig mit derselben befeuchtet war, 1/2 Stunde bleiben. Fuchsin auf Baumwolle ohne Beize.

A. Clavel (5) soll *Violett* aus Fuchsin und Jodmethyl herstellen ohne Anwendung von Druck und ohne zugleich Grün zu erzeugen, indem Er den Apparat, in welchem Violett aus Fuchsin.

(1) Compt. rend. **75**, 74. — (2) Compt. rend. **75**, 269. — (3) Jahresber. f. 1861, 947. — (4) Dingl. pol. J. **203**, 245. — (5) Reimann's Färberzeitung 1872, Nr. 5 in Dingl. pol. J. **203**, 244.

das Gemisch 12 Stunden erhitzt wird, mit einem Rückflufskühler versieht, durch den das verflüchtigte Jodmethyl wieder in den Apparat zurückfliefst. Schliefslich wird das Jodmethyl abdestillirt, der Rückstand im Apparate mit Natronlauge gekocht, das Jodnatrium entfernt, die Farbe in verdünnter Schwefelsäure gelöst, mit Soda gefällt, in heifsem Wasser gelöst und durch Kochsalz niedergeschlagen. Das Präparat geht als in Wasser lösliches „Nachtviolett" im Handel.

Ponceau auf Baumwolle. Nach Reimann's Färberzeitung kann man mit Fuchsin auf Baumwolle ein *Ponceau* (1) hervorbringen, indem man das Garn (10 Pfd.) zunächst in einer siedenden Abkochung von 1·5 Pfd. Curcuma und 0·5 Pfd. Sumach einige Stunden läfst, dann dem Bade 0·5 bis 0·75 Pfd. Schwefelsäure zusetzt und wieder die Baumwolle eine Stunde in das saure Bad bringt, endlich nach gehörigem Waschen in einer lauwarmen Lösung von gelbstichigem Fuchsin ausfärbt. — Statt Sumach läfst sich Flavin anwenden. — Man kann endlich auch die Baumwolle mit Curcuma und Schwefelsäure gelb färben, dann in Tannin beizen und in Fuchsin ausfärben.

Scharlachroth auf Wolle und Seide. B. Jegel (2) theilt mit, dafs man *Scharlachroth auf Wolle und Seide* mit Naphtalingelb und Fuchsin hervorbringe. Man erhitzt eine verdünnte wässerige Lösung von Naphtalingelb zum Sieden und setzt dann so viel von einer Fuchsinlösung zu, dafs in der Lösung 2 Proc. vom Naphtalingelb an Fuchsin enthalten sind. Mischt man beide Lösungen kalt, so scheidet sich das Fuchsin unlöslich ab und ballt sich beim nachherigen Erhitzen zusammen.

Grenade. Nach M. Reimann (3) wird jetzt von der Firma R. Knosp in Stuttgart aus den Rückständen der Rosanilinfabrikation eine in Wasser vollständig lösliche, granat-

(1) Dingl. pol. J. **205**, 387. — (2) Dingl. pol. J. **203**, 422. — (3) Färberzeitung 1872, Nr. 27 in Dingl. pol. J. **205**, 174.

braun färbende Farbe dargestellt, welche unter dem Namen „*Grenade*" in den Handel kommt. Früher stellte man aus diesen Rückständen „*Cerise*" (1) dar; häufig war dieser Farbstoff nichts als der rohe Rückstand, der sich in Wasser nur zum Theil löste.

Bronner (2) theilt mit, dafs eine kürzlich in dem Handel erschienene, als „*Rosa*" bezeichnete Farbe aus arsens. Rosanilin und arsens. Kalk bestehe. Rosa.

Nicholson's *Alkaliblau* (3) stellt die in Wasser lösliche Basis dar, deren Salze tief blau gefärbte unlösliche Körper sind. Man mufs deshalb mit dieser Farbe so färben, dafs man das Gewebe oder Garn zuerst durch eine mit Hülfe von Borax, Soda, Pottasche schwach alkalisch gemachte Lösung von Nicholson's Blau nimmt und sie dann in verdünnte Schwefelsäure eintaucht. Alkaliblau.

Zum *Färben von Baumwolle mit Anilinblau* schlägt die Musterzeitung (4) vor, das Garn nach dem Bleichen und Waschen durch ein schwach alkalisches Bad zu nehmen, sie dann in die Farbflotte zu bringen (8 bis 10 g Anilinblau FFS in der nöthigen Menge Wasser gelöst) und dieser Farblösung nach dem Umziehen des Garnes einige Tropfen Schwefelsäure pro Pfd. Baumwolle zuzusetzen. Das Färben geschieht in der Kälte. Anilinblau auf Baumwolle.

Zum *Bläuen der Baumwolle mit Anilinblau* wird von Reimann's Färberzeitung (5) folgende Vorschrift gegeben. Auf 400 Pfd. Baumwolle löst man 2 Loth in Wasser lösliches Anilinblau in einem Eimer heifsen Wassers. Ferner löst man $^1/_2$ Pfd. Alaun in Wasser.. Das Färbegefäls beschickt man nun mit 6 bis 8 Eimern Wasser von 30° R., setzt $^1/_{200}$ der obigen Anilinlösung und $^1/_{20}$ der

(1) Jahresber. f. 1871, 1109. — (2) Dingl. pol. J. **205**, 172. — (3) Reimann's Färberzeit. 1872, Nr. 11 in Dingl. pol. J. **204**, 513. — (4) Musterzeitung, Zeitschr. für Färberei u. s. w. 1872, Nr. 2 in Dingl. pol. J. **203**, 422. — (5) Reimann's Färberzeitung 1872, Nr. 11 in Dingl. pol. J. **203**, 506.

Alaunlösung zu, nimmt 2 Pfd. Garn durch, setzt wieder $^1/_{200}$ der Farblösung zu, fügt, wenn man 20 Pfd. Garn durchgenommen hat, ein weiteres $^1/_{20}$ der Alaunlösung zu u. s. w.

Jodgrün auf Leinen.

Zum Färben von *Leinen mit Jodgrün* (1) stellt man das Zeug über Nacht in eine Abkochung von Sumach. Sodann wird gebeizt in Aluminiumacetat, mit Jodgrün ausgefärbt, wenn nöthig mit Pikrinsäure nuancirt.

Drucken mit Anilinfarben.

Zum *Drucken mit Anilinfarben* benutzt M. Reimann (2) Lösung von thierischem Leim (1 l Wasser auf 50 g Leim), die durch Kaliumchromat strohgelb gefärbt wird. Zu dieser Lösung setzt man den Farbstoff, verdickt mit Stärke oder Dextrin, druckt und hängt ans Sonnenlicht. — Reimann's Färberzeitung (3) giebt Vorschriften zum Färben von blaugrün, gelb, orange oder blau und weiſs gemusterter Stoffe, unter *Ersparniſs an Indigo.*

Grünfärben von Stroh.

M. Hartmann (4) beizt *Stroh,* welches *grün gefärbt* werden soll, nach der Bleichung mit Chlorkalk, in einer Lösung, welche Sumach, Alaun und Weinsäure enthält. Nachdem das Stroh eine Viertelstunde in der Beize war, ersetzt man die Hälfte der Flüssigkeit durch Wasser und bringt dann Anilingrün und Pikrinsäure bis zur gewünschten Nuance in die Lösung.

Färben von Leder.

F. Springmühl (5) bespricht die Verwendung der *Anilinfarben zur Lederfärberei.* Er macht darauf aufmerksam, daſs Säuren und Alkalien als Beizen auf Leder durchaus zu vermeiden sind, daſs höchstens Kaliumchromat, Alaun (sehr verdünnt) und Ammoniaksalze als Beizen Verwendung finden dürfen. Es wird dargestellt, wie man unter

(1) Reimann's Färberzeitung 1872, Nr. 30 in Dingl. pol. J. **206**, 334. — (2) Reimann's Färberzeitung 1872, Nr. 38 in Dingl. pol. J. **206**, 158. — (3) Reimann's Färberzeitung 1872, Nr. 30 in Dingl. pol. J. **206**, 334. — (4) Musterzeitung 1872, Nr. 38 in Dingl. pol. J. **206**, 246. — (5) Musterzeitung 1872, Nr. 1, 2, 3 u. 7, in Dingl. pol. J. **204**, 329.

Berücksichtigung dieser Verhältnisse mit Fuchsin, Anilinviolett, Blau und Grün färben kann. Gelb und Braun glaubt Springmühl immer besser durch Pikrinsäure oder Farbhölzer hervorbringen zu können. — Auch der „Teinturier pratique“ giebt Vorschriften zum Färben von Leder.

F. Springmühl (1) macht weitere (2) Mittheilungen über die *Verwendung von mit Anilinfarben gefärbtem Collodium.* Gefärbtes Collodium.

In Reimann's Färberzeitung werden Vorschriften gegeben zur *Färbung von Filz mit Anilinfarben* (3). Anilinfarben zum Färben von Filz.

Jul. Persoz (4) hat die Verhältnisse festgestellt, welche das beste Resultat beim *Färben der Baumwolle mit Anilinschwarz liefern.* Man behandelt dabei das Gewebe mit einem Anilinsalz und Kaliumchromat und läfst dasselbe nachher an der Luft hängen oder befördert die Oxydation durch Erwärmen. Neutrale Anilinsalze sind nicht zu benutzen; zweifach-saure Salze (namentlich das Sulfat) geben gute Resultate, von dem Chlorhydrat mufs man dem dreifach-sauren Salze den Vorzug geben; Sulfat vom Anilin liefert ein röthliches Schwarz, Chlorhydrat und Nitrat dagegen ein Schwarz mit violettem oder blauem Reflex; ein Gemisch aus gleichen Raumtheilen von dem zweifachsauren Sulfat und zweifach-saurem Chlorhydrat liefert das beste Resultat. Die Anilinlösungen wendet man so verdünnt an, dafs sie in 200 g Wasser 10 g Anilin in Form des betreffenden Salzes enthalten. Diese Lösungen werden am besten zerstäubt über dem Gewebe, das vorher mit der Lösung von Kaliumchromat (80 g des Salzes pro Liter) getränkt wurde. Man zieht das präparirte Gewebe über heifse Platten, dämpft es dann und wäscht es schliefslich in Seifenbädern. — H. Rheineck (5) macht einige Mit- Anilinschwarz.

(1) Musterzeitung 1872, Nr. 20 in Dingl. pol. J. **205**, 277. — (2) Jahresber. f. 1871, 1111. — (3) Reimann's Färberzeitung 1872, Nr. 42 in Dingl. pol. J. **206**, 421. — (4) Monit. scientif. [3] **2**, 396; Dingl. pol. J. **204**, 491. — (5) Dingl. pol. J. **203**, 485.

Anilinschwarz.

theilungen über die *Natur des Anilinschwarz.* Bei Seinen Versuchen stellte Er das Schwarz dar aus Anilinöl, Salzsäure, Kaliumchlorat und einer Spur Chlorkupfer, Salmiak erkannte Er als unnöthig. Reines Anilin lieferte Ihm 114·8 Proc. an Schwarz, toluidinhaltiges Anilin aber gab 120·5 Proc. Das Anilinschwarz ist eine Base (Nigranilin); die grünliche Farbe, die es vor der Behandlung mit Alkalien auf dem Gewebe zeigt, ist den Salzen eigen, die freie Base ist schwarzviolett. Man kann diesen Farbenunterschied benutzen, um mit Gewebe, das mit Anilinschwarz gefärbt ist, auf Säuren und Alkalien zu reagiren. Das in Wasser unlösliche, gehörig ausgewaschene salzs. Nigranilin enthält 8·9 Proc. Salzsäure, wonach Sein Aequivalent etwa 373·5 sein müfste. Nach den Analysen von Arm. Müller (1) hat das Anilinschwarz das Aequivalent 362. — J. Lightfoot (2) beobachtete, dafs nicht allein Kupfer, sondern auch einige andere Metalle im Stande sind, aus einem Gemisch von basischem Anilinsalz und chlors. Ammoniak *Anilinschwarz* zu bilden. Er liefs verschiedene Metalle 15 Minuten mit Kattun in Berührung, auf den das Anilingemisch aufgetragen war und hängte das Gewebe nachher 12 Stunden an einem feuchten warmen Orte auf. Die gröfste Farbenentwicklung zeigte dann Vanadium, ihm am nächsten stand das Kupfer, dann folgt Uran, endlich Eisen, alle anderen Metalle erzeugten nur eine geringe oder gar keine Färbung. Gegen Kupfer ist das obige Anilingemisch so empfindlich, dafs ein einfaches Hinüberrollen einer Kupfermünze über dasselbe genügt, um nach nachheriger Oxydation eine schwarze Bahn zu liefern. Die Wirkung der Metalle kann Lightfoot nicht erklären. Sobald die Metalle, z. B. Kupfer, mit einem anderen Metall, beispielsweise mit Zink, Zinn, Blei, Wismuth in Berührung sind, hört ihre Wirkung auf

(1) Jahresber. f. 1871, 1110. — (2) Bull. de la Société industr. de Mulhouse **41**, 285; Monit. scientif. [3] **2**, 165; Dingl. pol. J. **202**, 483.

das basische Anilinsalz sofort auf. Die Salze der Metalle (Kupfer, Eisen, Uran, Vanadium) haben dieselbe Wirkung, wie die Metalle selbst.

Arm. Müller (1) benutzt die von V. Wartha (2) geschilderte Methode, um von türkischroth gefärbten Geweben den reinen Farbstoff zu gewinnen, zu einer Vergleichung der *Aechtheit türkischroth gefärbter Stoffe.* Er behandelt solche Gewebe mit einem Gemisch von 10 Vol. Weingeist (96° Tr.) und 1 Vol. Salzsäure (1·18 spec. Gew.) und hält die Farbe für die ächteste, welche die längste Zeit zum Verschwinden nöthig hat. Türkischroth.

H. Grothe (3) bespricht die Bedeutung, welche die Verwendung des *künstlichen Alizarins in den Türkischrothfärbereien* für die Technik haben wird. Künstliches Alizarin.

Brandt (4) theilt mit, dafs nach directen Versuchen von Ihm die neben dem Alizarin bei dessen Bildung aus Anthracen mit entstehende *Anthraflavinsäure* (Monoxyanthrachinon) nicht, wie oft behauptet wird, dem Roth des Alizarins einen gelben Stich ertheile. Die Anthraflavinsäure hat nur sehr schwache Färbekraft und macht das Alizarin etwas bläulich. Anthraflavinsäure.

W. H. Perkin (5) gelang es nachzuweisen, dafs bei der Darstellung des Alizarins aus Anthracen noch ein zweiter Farbstoff sich bilde, der ähnlich färbte, wie Alizarin, der aber mit den verschiedenen Beizen ein blaueres Violett und ein mehr dem Scharlach sich näherndes Roth giebt, als Alizarin. Dieser neue Farbstoff hat die Zusammensetzung $C_{14}H_8O_5$, man erhält ihn aus Eisessig in gelben Krystallen, er ist in seinen Eigenschaften verschieden von Purpurin und von Alizarin. — F. Springmühl (6) theilt Anthracenblau.

(1) Chem. Centr. 1872, 76; Dingl. pol. J. 204, 77. — (2) Jahresber. f. 1870, 571. — (3) Dingl. pol. J. 203, 155. — (4) Bull. de la Soc. industr. de Mulhouse 42, 46; Dingl. pol. J. 204, 513. — (5) Chem. Soc. J. [2] 10, 659; Am. Chemist 3, 98; Chem. News 25, 284. — (6) Dingl. pol. J. 206, 156.

mit, dafs es Ihm gelungen sei, aus Anthracen bei der Alizarinbildung ein Nebenproduct zu erhalten, welches zu einem schönen *Anthracenblau* verarbeitet werden könnte. Eigenschaften und Zusammensetzung des Präparates giebt Er nicht an.

Violett Exton. Unter dem Namen *Violett Exton* (1) bringt die Firma Geigy in Basel einen Pensé-Farbstoff in den Handel, der sich zum Färben von Wolle gut eignet. Um beim Färben von Mooswolle das Waschen zu umgehen, setzt man der Violettflotte Wasserglas zu.

Indulinblau. C. Pfundheller (2) empfiehlt das *Indulinblau* (3) als billige und ächte Farbe, die namentlich, wenn sie mit etwas Gelbholz zum Färben benutzt wird, eine dem Küpenblau ganz ähnliche Nuance liefert. Er giebt ein Recept zur Färberei von Wolle mit diesem Farbstoffe.

Leucolinblau. C. Greville Williams (4) theilt mit, dafs es Ihm, im Widerspruch mit den Angaben von M. Ballo (5), nicht gelungen sei, aus *Leucolin* durch Behandlung desselben mit Kaliumchromat und Jodamyl ein Blau von solcher Schönheit zu erhalten, wie aus *Chinolin*. Er ist der Ansicht, dafs Ballo bei Seinen Versuchen einen chinolinhaltigen Theer verarbeitete und hält es für nöthig, dessen Beobachtungen zu wiederholen.

Flavin. Ad. Ott (6) untersuchte ein sehr reines *Flavin*. Das hellgelbe Pulver löste sich nur spurenweis in Wasser, leicht in warmem Alkohol, gar nicht in Aether. Durch das Verhalten gegen alkalische Kupferlösung und gegen Leim wurde die Reinheit des Präparates von Zucker und von Tannin bewiesen. Dagegen deutete das Verhalten der angesäuerten alkoholischen Lösung gegen Natriumamalgam und das der wässerigen Lösung gegen Kaliumpermanganat

(1) Reimann's Färberzeitung 1872, Nr. 31 in Dingl. pol. J. **205**, 387. — (2) Dingl. pol. J. **203**, 506. — (3) Jahresber. f. 1871, 1113. — (4) Chem. Soc. J. [2] **10**, 657; Chem. News **25**, 284. — (5) Jahresber. f. 1871, 755. — (6) Am. Chemist **2**, 208.

die Anwesenheit von Quercetin und von Gallussäure an. Mit Zinnchlorür gab die wässerige Lösung die Reaction auf Quercitrin nicht; mit Eisenoxydullösungen färbte sich dieselbe olivengrün. — Zur Gewinnung von Flavin aus Quercitronrinde (Rinde von Quercus tinctoria) kochen Leeshing (1) und Schlumberger (2) dieselbe mit verdünnten Mineralsäuren, waschen sie darauf mit Wasser und trocknen dieselbe. Leeshing empfiehlt auch eine vor dem Kochen mit Säuren vorzunehmende Behandlung der Rinde mit Soda. Das nachher aus der Rinde mit Alkohol zu erhaltende Extract ist das Flavin. Ott ist der Ansicht, dafs bei der geschilderten Behandlung der Rinde das in ihr enthaltene Quercitrin nach der von Rigaud (3) zuerst beobachteten Reaction in Quercetin und Glycose gespalten wird. Das Flavin besitzt nach Ihm deshalb eine gröfsere Färbekraft, als die Quercitronrinde, weil es vorzugsweise aus Quercetin besteht; eine reinere Farbe giebt Flavin nicht, wie Bolley glaubte, weil es kein Tannin enthält (das Tannin aus der Rinde von Quercus tinctoria wird von Eisenoxydulsalzen nicht schwarz, sondern grün gefärbt), sondern weil die rohe Rinde neben dem Quercitrin den braunen Farbstoff enthält, welchen Chevreul in derselben entdeckte. Flavin.

J. M. Merrick (4) theilt mit, dafs Ihm ein neuer gelber Farbstoff vorliege, der unter dem Namen *Aurantin* in dem Handel vorkomme und in seiner färbenden Wirkung dem Flavin am nächsten stehe. Die chemische Natur des Aurantins kennt Er nicht, Er meint nur, dafs dasselbe sich nicht vom Anilin ableitet. Aurantin.

In Dingl. pol. J. (5) wird eine Schilderung der Geschichte und der Verwendungsart des *Corallins* gegeben. Zum Färben kann man, nach Schröder, Corallin in Corallin.

(1) Jahresber. f. 1856, 824. — (2) Jahresber. f. 1855, 825. — (3) Jahresber. f. 1854, 616. — (4) Am. Chemist 2, 258. — (5) Dingl. pol. J. 204, 397; Monit. scientif. [3] 9, 788.

Corallin. Alkohol lösen, der Lösung etwas Natron zusetzen, sie dann in viel Wasser gießen und dieses endlich mit Weinsäure versetzen. Durch letztere wird der Farbstoff frei, aber nicht gefällt. In der Lösung können Seide und Wolle selbst in der Kälte gefärbt werden. — Zum Wolldruck empfiehlt Kielmeyer (1) folgende Methode : 80 g Corallin, $^1/_{16}$ l Glycerin und $^1/_4$ l Wasser werden heifs in eine Lösung verwandelt. Zu derselben fügt man 140 g Magnesia usta, die mit $^1/_4$ l Wasser angerührt wurden. Das Gemisch wird schliefslich mit $^3/_4$ l Gummiwasser (500 g pro Liter) verdickt, dann gedruckt, gedämpft, gewaschen wie gewöhnlich. Zum Seidendruck benutzt man Corallin im Elsafs in folgender Weise : Man löst 2 kg Corallin in Natronlauge von 10° B., versetzt die mit Wasser verdünnte Lösung in der Wärme mit Zinnchlorid und sammelt den entstandenen Lack. Diesen Lack mischt man mit 100 g Magnesia, 260 g Oxalsäure, 2000 g Gummipulver, so dafs man 10 l Druckfarbe erhält. Auf Baumwolle kann man, wenn dieselbe mit Zinn und Sumach oder Tannin gebeizt ist, mit Corallin ein Ponceau hervorbringen. Man löst dabei das Corallin in Natronlauge von 12° B. (1 kg Farbe auf 4 l Lösung) und neutralisirt die Lösung mit Schwefelsäure. Aus dieser neutralen Flüssigkeit nimmt das gebeizte Zeug den Farbstoff leicht auf. Zum Aufdruck auf Kattun vermischt man die alkoholische Lösung des Corallins innig mit Magnesia und Zinkoxyd und verdickt mit Albumin oder mit Glycerin und Gummi.

Phenolblau. Arm. Müller (2) beschreibt das Verfahren zur Gewinnung eines neuen *Phenolblau*. Carbolsäure wird mit 8 bis 10 Gewichtstheilen Natriumstannat gemischt mit concentrirter Schwefelsäure oder Salzsäure versetzt. Die bei Gegenwart von überschüssiger Schwefelsäure erhaltene

(1) Dingl. pol. J. 204, 338; Monit. scientif. [3] 2, 740. — (2) Chem. Centr. 1872, 200; Dingl. pol. J. 204, 258.

rothbraune Masse löst sich theilweise in Wasser mit gelber Farbe, rothbraune Flocken bleiben ungelöst. Wäscht man letztere gut aus und behandelt sie nachher mit Alkalien, so bekommt man eine blaue Flüssigkeit, aus der der Farbstoff noch nicht isolirt werden konnte, die aber eine sehr widerstandsfähige Farbe auf Gewebe ablagert.

Zinnfolie bei der Decorationsmalerei.

C. Daniel (1) empfiehlt die Benutzung von *Zinnfolie zur Decorationsmalerei*. Zinnfolie wird auf einer mit Wasser befeuchteten harten Unterlage (Glasplatte) ausgebreitet, dann mit den gewünschten Oelmalereien versehen und nach dem Trocknen und Lackiren von der Unterlage genommen, um zur Verzierung der Wände von Wohnräumen benutzt zu werden. Man versieht die zu überziehenden Gegenstände vorher mit einem wasserdichten Anstrich. Dumas macht darauf aufmerksam, daſs in ähnlicher Weise die Zinnfolie von den Chinesen benutzt würde.

Photographie.

Schwarze Zeichnungen durch Wasserstoff und Silbersalze.

B. Renault (2) benutzt die Thatsache, daſs die Sauerstoffsalze des Silbers durch Wasserstoff oder auch durch Kohlensäure oder Stickstoff, wenn diese beiden Gase über Phosphor geleitet wurden, unter Abscheidung von Silber zersetzt werden, während die Haloïdsalze des Silbers dieser reducirenden Wirkung widerstehen, um schwarze *Zeichnungen* auf weiſsem oder weiſse Zeichnungen auf schwarzem Grunde hervorzubringen. Dasselbe kann man auch erreichen, wenn man Zeichnungen mit klebender Tinte auf starkem Papier erzeugt, diese Schriftzüge mit Kupferpulver (Broncepulver) bestreut und das so vorbereitete Papier auf empfindliches Papier drückt. Legt man auf

(1) Compt. rend. **74**, 1229; Dingl. pol. J. **204**, 391. — (2) Compt. rend. **74**, 984, 1412; **75**, 1766; Dingl. pol. J. **204**, 228 u. 489.

ein mit Salzsäuredämpfen behandeltes Cartonblatt eine Zeichnung und auf diese ein durch Silbernitrat empfindlich gemachtes Papier, so werden die durch die Zeichnung aufsteigenden Salzsäuredämpfe das Silbernitrat in Chlorsilber verwandeln, nur an den Stellen, welche unmittelbar auf den Linien der Zeichnung liegen, bleibt das Silbernitrat erhalten. Läfst man nun eine Kupferplatte auf das empfindliche Papier wirken, so wird das bisher unveränderte Silbernitrat so verändert, dafs die Zeichnung schwarz auf weifsem Grunde erscheint. Das Silbernitrat kann hier mit Vortheil ersetzt werden durch Doppelsalze, welche im Licht sich nicht schwärzen, z. B. Quecksilberoxyd-Silbernitrat, -phosphat, -arsenit, Wismuth-Silbernitrat, Eisenoxyd-Silbernitrat.

Empfindliches Papier für autographische Telegraphen.

C. Widemann (1) giebt folgende Vorschriften für das Präpariren von *Papier* zum Gebrauch *bei autographischen Telegraphen.* Die aufzugebende Depesche läfst Er mit einer concentrirten Lösung von Chromsäure auf Papier schreiben, welches mit einer sehr dünnen Silberschicht überzogen ist. Es bildet sich dann sofort die Electricität nicht leitendes Silberchromat, also eine nicht leitende Schrift auf leitender Unterlage. Am Bestimmungsorte läfst Er die Depesche durch einen Kupferstift auf ein Papier aufschreiben, welches mit Ferrocyankalium getränkt ist und durch Glycerin feucht gehalten wird.

Theorie der chemischen Wirkung des Lichtes.

Th. Sutton (2) spricht Sich gegen die früher von Frankland aufgestellte *Theorie der Wirkung des Lichts* in der Camera der Photographen aus. Während Frankland glaubte, die erste Wirkung des Lichtes sei mechanisch, ohne Zersetzung der Silberhaloïdsalze würden sie molecular so verändert, dafs sie Quecksilber oder Silber in fein vertheilter Form auf sich niederzuschlagen vermöchten, erst in

(1) Monit. scientif. [3] 2, 944; Chem. News 26, 155. — (2) Am. Chemist 3, 423.

der zweiten Phase werde das Silberhaloïdsalz durch das Licht unter Freiwerden von Halogenen zersetzt; behauptet Sutton, von vorn herein trete eine chemische Wirkung auf, sie sei nur so unbedeutend, dafs wir nicht im Stande seien, sie zu beobachten.

Collodiumwolle.

Aug. Vogel (1) stellt *Collodiumwolle* dar, indem Er in einem durch Umrühren geklärten Gemisch von 30 g Salpeter und 30 g Schwefelsäure (englische) 2 g Baumwolle 5 Minuten lang behandelt, dann mit Wasser, zuletzt mit Alkohol die Säure auswäscht. Die getrocknete Wolle löst sich klar in einem Gemisch von gleichen Theilen Alkohol und Aether. Man mufs eine gröfsere Menge von Salpetersäure, als oben angegeben, vermeiden, ebenso darf man die letzten Reste von Säuren nicht durch Ammoniak beseitigen. In beiden Fällen liefert das Collodium unklare Schichten auf Glas.

Empfindlichkeit des Collodiums.

E. Zettnow (2) stellte durch Versuche fest, wie die *Empfindlichkeit des Collodiums* durch einen Gehalt an Pyroxylin und Jodirungssalzen beeinflufst werde. Er kam zu folgenden Resultaten : Bei demselben Gehalte an Pyroxylin bedingt die Vermehrung der Jodirungssalze eine Steigerung der Empfindlichkeit bis zu einem gewissen Punkte (1·5 Proc. Salze auf 0·25, 0·5, 0·75 Proc. Pyroxylin), wird die Menge der Jodirungssalze gröfser, so wird das Collodium weniger empfindlich, die Bilder werden verschwommen. Die Empfindlichkeit des Collodiums und die Schönheit des Bildes steigt mit dem Pyroxylingehalte des Collodiums, aber schon ein Gehalt von 1·5 Proc. Pyroxylin macht dasselbe so dickflüssig, dafs es kaum verarbeitet werden kann. Sämmtliche Collodien mit 0·25 bis 0·5 Proc. Pyroxylin arbeiteten flauer als die concentrirteren. Zu schwache (0·5 bis 1 Proc.) und zu starke (über 5 Proc.)

(1) N. Rep. Pharm. 1872, 7; Dingl. pol. J. 203, 504. — (2) Pogg. Ann. 145, 485; Chem. Centr. 1872, 361.

Jodirung liefert weniger scharfe Bilder als eine 1·5 bis 2 Proc. betragende Jodirung. Die besten Bilder wird man erhalten, wenn man das Collodium so reich an Pyroxylin macht, als es die Flüssigkeit des Präparates erlaubt und dasselbe so jodirt, dafs das fertige Collodium 1·5 bis 1·75 Proc. J + Br oder 2 bis 2·5 Proc. der Haloïdsalze enthält.

Trockenplatten.

Cooper (1) giebt folgende Vorschrift zum Präpariren von photographischen *Trockenplatten.* 24 g einer gesättigten Auflösung von Salicin in Wasser, 12 g Tanninlösung (1 zu 8), der etwas Carbolsäure zugesetzt war, 6 g alkoholische Lösung von Gallussäure (1 zu 10), 1 g weifser Zucker und 84 g Wasser mischt man zusammen; man taucht die gewaschene Platte eine Minute lang in dieses Bad.

Weifse Flecken auf Photographieen.

Ern. Baudrimont (2) fand durch Versuche, dafs die *weifsen Flecken,* welche häufig im Laufe der Zeit *auf Photographieen* entstehen, durch unvollständiges Auswaschen des zur Fixirung des Bildes benutzten Natriumhyposulfits bedingt sind.

Photographisches Druckverfahren.

J. Schnaufs (3) giebt historische Notizen über *Chromotypie.* — Towler (4) liefert eine sehr eingehende Schilderung der *Albertotypie* (5). — Woodbury (6) hat ein neues *photographisches Druckverfahren* erfunden. In chemischer Beziehung ist dasselbe nicht verschieden von der Albertotypie, auch hier wird ein Reliefbild unter Anwendung des Gemisches von Gelatine und Kaliumchromat hergestellt. Woodbury aber setzt diesem Gemische fein gepulvertes Glas, Smirgel, Kohle zu, deren Anwesenheit die Oberfläche des Bildes gekörnt erscheinen läfst. Er bringt in verschieden tiefe Schichten der empfindlichen

(1) Phot. Arch. **12**, 229; Chem. Centr. 1873, 10. — (2) Monit. scientif. [3] **2**, 943. — (3) Arch. Pharm. [2] **149**, 37. — (4) Phot. Arch. 1872, 169; Dingl. pol. J. **206**, 203. — (5) Jahresber. f. 1869, 1178. — (6) Phot. Arch. 1872, 27; Dingl. pol. J. **203**, 324.

Photographisches Druckverfahren.

Masse verschieden fein gepulverte Substanzen, so dafs nachher die tiefsten Schatten das gröbste Korn besitzen. Woodbury benutzt übrigens nicht direct die Leimschicht zum Drucken, sondern prefst dieselbe in einem weichen Metall ab, macht von diesem positive oder negative galvanische Copieen und druckt mit diesen. — Scamoni (1) beschreibt auch ein neues Verfahren des *Lichtdrucks*. — Window (2) schlägt folgendes *photolithographisches Verfahren* vor. Auf Papier erzeugt man nach der bekannten Methode mit Kaliumchromat und Gelatine ein negatives Bild der Zeichnung, welche gedruckt werden soll. Dieses Negativ wird auf den lithographischen Stein gebracht, dort mit Wasser hervorgerufen, durch Alaunlösung fixirt. Nach dem Trocknen wird der Stein mit lithographischer Druckerschwärze eingewalzt, darauf mit einem in Gummiwasser eingetauchten Flanelllappen die Gelatine fortgewischt, es bleibt dann das schwarze positive Bild auf der Platte und kann in gewöhnlicher Weise vervielfältigt werden.

Färbung mikroskopischer Präparate für photographische Zwecke.

L. Erckmann (3) färbt dünne Querschnitte von Pflanzentheilen, von denen mit Hülfe des Mikroskops photographische Bilder hergestellt werden sollen, roth, indem Er sie über Nacht in einer verdünnten Lösung von Fuchsin liegen läfst. Beim nachherigen Auswaschen mit Wasser bleibt der Farbstoff nur in den stickstoffhaltigen Bestandtheilen der Pflanzen, die dadurch auf der Photographie natürlich eine andere Färbung erhalten, als die stickstofffreien. Jodlösung und Quecksilbernitrat sollen ähnlich benutzt werden können.

Photographische Bilder zur Messung von Entfernungen.

Lewis M. Rutherfurd (4) stellte Versuche an, um die Brauchbarkeit der photographischen Bilder zur Messung der Entfernung der photographirten Gegenstände von einander (namentlich für astronomische Zwecke) zu prüfen.

(1) Phot. Arch. **13**, 282; Chem. Centr. 1873, 10. — (2) Phot. Arch 1872, 25; Dingl. pol. J. **203**, 508. — (3) Zeitschr. anal. Chem. **11**, 37; Dingl. pol. J. **205**, 274. — (4) Sill. Am. J. [3] **4**, 430.

Photographische Bilder zur Messung von Entfernungen.

Er fand, dafs die Collodiumhaut, wenn man sie feucht in die Camera bringt, eine kleinere Fläche einnimmt, als nach dem Trocknen, offenbar wird durch die Verdunstung auf der nassen Collodiumhaut die Temperatur niedriger sein, als auf der trockenen Platte. Die Folge davon ist, dafs durch Messungen auf der trockenen Platte keine scharfe Zahlen zu erhalten sind und dafs die Bilder auf der Platte etwas verzerrt sind. Zwei Punkte sind nach den Beobachtungen von Rutherfurd auf der trockenen Platte um $^1/_{28236}$ Zoll weiter von einander entfernt, als auf der feuchten Platte.



Mineralogie.

D. F. W i s e r (1) bespricht eine Reihe für die *Schweiz* neuer Mineralvorkommnisse, A. S t e l z n e r (2) solche aus der *Argentinischen Republik.* — K. Z e r r e n n e r (3) beschreibt von H. V o g e l gesammelte Mineralien (Silber, Fahlerz, Amethyst, Jarosit, Mimetesit, Bleivitriol, Schwarzbleierz) aus der Sierra Almagrera, Spanien, F. B a b a n e k (4) diejenigen von Eule, Böhmen (Eisenkies, Bergkrystall, Albit, Epidot, Granat, Laumontit, Stilbit, Turmalin, Kalkspath). Allgemeines. Topographie.

C. W. C. F u c h s (5) publicirt eine umfassende Zusammenstellung der *künstlich dargestellten Mineralien,* nach G. R o s e's System geordnet. Künstliche Mineralien.

Von A. S c h r a u f's Atlas der Krystallformen des Mineralreiches erschien die 3. Lieferung (6), die Mineral- Krystallographie.

(1) Jahrb. Min. 1872, 189. — (2) Jahrb. Min. 1872, 193; Berg- u. Hüttenm. Zeitung 31, 1. — (3) Zeitschr. geol. Ges. 24, 165. — (4) Min. Mitth. 1872, 289. — (5) Eine von der Haarlemer Ges. d. Wiss. gekrönte Preisschrift; Jahrb. Min. 1872, 533. — (6) Wien 1872; Jahrb. Min. 1872, 584; vgl. Jahresber. f. 1871, 1128.

species Apophyllit, Aragonit, Argentit, Argentopyrit, Arsenik, Astrophyllit, Atakamit, Atelestit, Autunit, Axinit, Azorit, Azurit, Babingtonit, Baryt enthaltend.

F. v. Kobell (1) beschreibt die Mineraliensammlung des Bayerischen Staates. Einige von Ihm besonders hervorgehobene Exemplare sind von uns an geeignetem Orte citirt.

Mikroskopie.

Der mikroskopischen Untersuchungen F. Zirkel's (2) wird bei den einzelnen Mineralien und Gesteinen gedacht werden.

Farben.

E. Jannettaz (3) veröffentlicht Untersuchungen über die *färbenden Bestandtheile* der Mineralien.

Metalloïde. Diamant.

G. Rose (4) experimentirte über das Verhalten des Diamants und Graphits bei der Erhitzung. Unter Abschlufs der Luft wandelt sich der *Diamant* ungefähr beim Schmelzungsgrad des Stabeisens in Graphit um, bei Zutritt der Luft ebenfalls erst bei sehr hoher Temperatur. Bei der Verbrennung des Diamanten bilden sich dreieckige Eindrücke, auf den Oktaëderflächen so orientirt, dafs ihre Seiten den Kanten des Oktaëders parallel liegen. Der sogen. *Carbonat* von Bahia spritzt, wenn er weifsglühend geworden, feine staubartige Theilchen umher. Er ist ein etwas poröser Diamant mit eingemengter fremder Substanz. Der blätterige *Graphit* ist schwerer verbrennlich, der dichte leichter, als der Diamant.

A. Knop (5) hält die von P. v. Jeremejew als Diamanteinschlüsse (6) beschriebenen mikroskopischen Bilder des Xanthophyllits für Hohlräume, entstanden durch corrodirende Wirkung von Säuren, ähnlich wie sie durch

(1) Abhandl. d. k. bayer. Acad. d. Wiss., 2. Classe, **11**, 1. Abth., 195; Jahrb. Min. 1873, 79. — (2) Jahrb. Min. 1872, 1. — (3) Bull. soc. géol. de France [2] **20**, 300. — (4) Berl. Acad. Ber. 1872, 516; Jahrb. Min. 1872, 873. — (5) Jahrb. Min. 1872, 785; kurzes Referat in Zeitschr. geol. Ges. **24**, 593. — (6) Vgl. Jahresber. f. 1871, 1130.

Leydolt (1) und J. Hirschwald (2) durch Anätzen des Quarzes hervorgebracht wurden. Er stützt Seine Behauptung durch eine Reihe von Experimenten. Zunächst gelang es nicht, die angeblichen Diamanten zu isoliren, obgleich man Lösungsmittel anwandte, die, wie Controlversuche zeigten, auf Diamant *nicht* einwirkten. Ferner liefsen bestimmte Xanthophyllite die Zeichnungen in der von Jeremejew beschriebenen Regelmäfsigkeit erst *nach* der Aetzung mit Schwefelsäure erkennen. Endlich wurden ähnliche Erscheinungen durch Anätzen von Kalkspath mit Salmiak, von Glimmer mit Schwefelsäure hervorgerufen. Diamant.

F. v. Kobell (3) beschreibt einen Diamant mit kleeblattähnlicher Zeichnung. — E. Cohen (4) bespricht das Diamantenvorkommen im Griqualande, Südafrika (5). Nach Ihm ist ein Theil der Diamanten (die Schilderung bezieht sich nur auf die „Dry Diggings," d. h. diejenigen Localitäten, an denen die Diamanten durch trockenes Sortiren, nicht durch Waschen gewonnen werden) Tuffen eingelagert, die aus gröfseren und kleineren Fragmenten unterteufenden krystallinischen Gesteins, Granit, Hornblendeschiefer, Gabbro, mit allen Mineraleinschlüssen derselben, Glimmer, Granat, Titaneisen, Olivin, Augit, Hornblende u. s. w. gebildet wurden. Das Auftreten zahlreicher Diamantspaltungsstücke wird durch gewaltsame Trennung bei der Tufferuption erklärt. Der Tuff ist in Kesseln abgelagert, die von einem Gestein gebildet sind, welches vorläufig mit dem Namen Olivingabbro bezeichnet wird. — Das gleiche Territorium schildern G. W. Stow und J. Shaw (6).

Nach R. Helmhacker (7) kommt gediegen Gold, Metalle. Gold.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1855, 917. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1869, 8. — (3) Abhandl. d. k. bayer. Acad. d. Wiss., 2. Classe, **11**, 1. Abth., 222. — (4) Jahrb. Min. 1872, 857. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1871, 1129. — (6) Phil. Mag. [4] **43**, 235; Lond. geol. Soc. Q. J. **28**, 3 u. 21; Jahrb. Min. 1872, 331. — (7) Min. Mitth. 1872, 76; Jahrb. Min. 1872, 785.

mit Kobalterzen vergesellschaftet, auf einem Quarzgange in Trachyt bei Olahlaposbanya, Siebenbürgen, vor.

Silber. A. Schrauf (1) beschreibt eine besonders schöne Silberstufe von Chanarcillo, Provinz Copiapo, Chile, auf der sich Krystalle der Form ∞O4 nach O verwachsen, vorfinden.

Amalgam. F. Pisani (2) analysirte zwei Proben Amalgam von Kongsberg, Norwegen, die eine (A.) weiſs, in Centimeter groſsen Krystallen der Combination ∞O∞ . O krystallisirt, die andere (B.) gelblich, in weniger deutlichen Krystallen. Die chemische Analyse führt zu der Formel $Ag_{18}Hg$. Sollte sich eine Beständigkeit dieser Zusammensetzung herausstellen, so schlägt Pisani den Namen *Kongsbergit* vor, neigt aber zu der Ansicht, daſs Hg und Ag Legirungen in allen Verhältnissen eingehen können. Eine dritte Probe (C.), ebenfalls in ∞O∞ . O'. krystallisirt, führte zur Formel des Arquerits (Ag_6Hg) :

	A.	B.	C.	$Ag_{18}Hg$	Ag_6Hg
Ag	95·26	94·94	86·3	95·11	86·5
Hg	4·74	5·06	13·7	4·89	13·5.

Kupfer. A. Schrauf (3) beschreibt *hemiëdrisches* Kupfer von Wallaroo, Halbinsel Yorke, Australien. Die Krystalle der Combination $\frac{\infty O2}{2}$. O sitzen auf Rothkupfererz auf, während sich zwischen ihnen ein milanitähnliches Mineral (siehe daselbst) vorfindet. Hinsichtlich des allgemeinen Vorkommens der australischen Kupfererze giebt Schrauf die Notiz, daſs sich überall nahe der Oberfläche Malachit mit Thon findet, erst 13 bis 15 m tief Sulfide und Oxyde des Kupfers mit bis pfundschweren Stücken gediegenen Kupfers. Die Bildung des sehr schön auftretenden Atacamits (4) wird

(1) Min. Mitth. 1872, 115; Jahrb. Min. 1872, 785. — (2) Compt. rend. 75, 1274; Jahrb. Min. 1873, 191. — (3) Min. Mitth. 1872, 53. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1869, 1247. Die dort den Burre-Burregruben zugeschriebenen Exemplare entstammen nach A. Schrauf vermuthlich den Wallaroominen.

mit dem Salzgehalt in Verbindung gebracht, den die Grubenwässer ständig führen. — Nach J. Niedzwiedzki (1) tritt gediegen Kupfer in Flimmern und Blättchen auf der Zinnsteinlagerstätte Graupen in Böhmen auf.

Arsenide. Rittingerit. Aus dem neuerlichen Einbrechen des Rittingerits (2) in Joachimsthal nahm A. Schrauf (3) Veranlassung, die bisherigen Winkelangaben zu revidiren, wobei Er nicht unwesentliche Differenzen constatirte. Die flächenreichen monoklinen Kryställchen sind sehr häufig nach den beiden Zwillingsgesetzen : Zwillingsebene 0P oder ∞P∞ gruppirt. Spec. Gew. = 5·63. Während Zippe neben Ag As und S gefunden hatte, fand Schrauf neben 57·7 Proc. Ag nur As und wenig Se, aber *keinen* Schwefel.

Arsenkupfer. Ein Arsenkupfer von Fortuna di Paposo, Chile, enthält nach E. Bertrand (4) nur 7·5 Proc. Arsen, also ungefähr der Formel $Cu_{80}As$ entsprechend, während Genth's Whitneyit (5) nach $Cu_{18}As$ zusammengesetzt ist.

Arseneisen. J. Niedzwiedzki (6) beschreibt Arseneisen (Löllingit) von Dobschau, Ungarn. Das Mineral ist derb feinkörnig, mitunter von kleinen unmefsbaren Flächen begrenzt und an einigen Stellen mit Eisenspath, häufiger mit Quarz gemengt. Die Analyse ergab die Werthe unter A., B. resultirt nach Abzug des Schwefels mit entsprechendem Arsen und Eisen als Arsenkies; C. endlich sind die der Formel FeAs entsprechenden Werthe :

	S	Fe	As	Bi	Summe	Spec. Gew.
A. (gef.)	0·81	28·21	70·11	Spur	99·13	7·15
B. (corr.)	—	28·20	71·80	—	100	—
C. (ber.)	—	27·2	72·8	—	100	—

Rothnickelkies. A. Breithaupt (7) publicirt eine von C. Winkler ausgeführte Analyse eines Rothnickelkieses von der Grube

(1) Min. Mitth. 1872, 265. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1852, 838. — (3) Wien. Acad. Ber. (1. Abth.) **65**, 227; Lotos **22**, 213; Jahrb. Min. 1872, 189; 1873, 92; Instit. 1872, 272. — (4) Ann. min. [7] **1**, 413. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1868, 996. — (6) Min. Mitth. 1872, 161. — (7) Jahrb. Min. 1872, 818.

Telhadella bei Albergharia velha, Portugal. Das Mineral bricht derb auf Gängen mit Bleiglanz und Kupferkies.

Ni	Co	Fe	As	S	X [1])	Summe	Spec. Gew.
42·41	Spur	1·40	50·78	3·85	1·65	100·09	7·30 bis 7·35.

[1]) Quarz.

Trotzdem der Schwefelgehalt, der in andern Proben auf 5 bis 6 Proc. steigt, beim Erhitzen als Schwefelarsen entweicht, handelt es sich doch wohl um eine bloſse Beimengung, da kleine Drusen haarförmigen Nickelkies erkennen lassen.

Sulfo-arsenide. Arsenkies. A. Frenzel (1) analysirte einen Arsenkies von Schneeberg. Nach Abzug von 3·96 Proc. Quarz ward gefunden :

Fe	Ni	As	S	Summe	Spec. Gew.
34·94	0·23	43·45	20·05	98·67	5·97.

Das Nickel rührt jedenfalls von beigemengtem Chloanthit her. Nach A. Breithaupt, von dem auch die Bestimmung des spec. Gew. herrührt, unterscheidet sich dieser bisher für Chloanthit gehaltene Arsenkies von den übrigen Varietäten der Species durch deutliche Spaltbarkeit nach 0 P, während die nach ∞P zurücktritt.

Sulfide. Eisenkies u. s. w. A. Brezina (2) bespricht die chemische und morphologische Verwandtschaft der Speciesgruppe : Eisenkies, Hauerit, Kobaltglanz, Gersdorffit, Korynit, Ullmannit, welche sämmtlich hexaëdrische Spaltbarkeit zeigen, während sich an den vier erstgenannten parallelflächige Hemiëdrie, am Ullmannit geneigtflächige Hemiëdrie, am Korynit nur holoëdrische Entwickelung beobachten läſst. Auf die theoretischen Folgerungen, die der Verfasser aus dieser Beobachtung ableitet, haben wir an dieser Stelle nicht einzugehen.

Rush Emery (3) analysirte 10 Proben Eisenkies aus den Kohlen von Iowa, Nordamerika, die folgende

(1) Jahrb. Min. 1872, 516. — (2) Min. Mitth. 1872, 23; Jahrb. Min. 1872, 645. — (3) Sill. Am. J. [3] 3, 34.

schwankende Werthe von S ergaben, während die Formel FeS_2 53·33 Proc. S erfordert :

45·14 63·70 58·53 61·31 53·05 53·28 53·91 63·74 50·68 53·18.

G. C. Laube (1) beschreibt Bleiglanz, der durch die beim Sprengen sich entwickelnden Gase aus den Grubenwässern auf Quarz niedergeschlagen ward, und solchen, der sich durch dieselben Agentien als dünner Anflug auf Weifsbleierz gebildet hat. Bleiglanz.

A. Sadebeck (2) bespricht in einem Nachtrage zu Seiner Arbeit über die Zinkblende die Möglichkeit, die scheinbar holoëdrischen Gestalten hemiëdrisch krystallisirender Mineralspecies nach Naumann's Auffassung als Grenzwerthe der hemiëdrischen zu betrachten. Nach physikalischer Verschiedenheit unterscheidet Er die beiden Stellungen dieser Quasi-Holoëder. Gleiche Untersuchungen führt Er für die scheinbar holoëdrischen Gestalten des *Kupferkieses* durch. — C. Klein (3) beschreibt Combinationen der Zinkblende von Imfeld im Binnenthale, darunter $-\frac{{}^7/_2 O {}^7/_2}{2}$ als neu für die Zinkblende. Zinkblende.

Guadalcazarit nennt Th. Petersen (4) ein Mineral von Guadalcazar, Mexico, dessen Analyse die Werthe unter A. lieferte und welchem Er die Formel $6 HgS + ZnS$ giebt, den Werthen unter B. entsprechend. Das eisenschwarze kryptokrystallinische Mineral mit fettartigem Metallglanz giebt vor dem Löthrohr erst Hg und Se, später Zn und Cd. Härte = 2. Guadalcazarit.

	S	Se	Hg	Zn	Cd	Fe	Summe	Spec. Gew
A. (gef.)	14·58	1·08	79·73	4·23	Spur	Spur	99·62	7·15
B. (ber.)	15·05	—	80·58	4·37	—	—	100	—

Die Priorität der Entdeckung der Mineralspecies nimmt J. Burkart (5) für A. del Castillo in Anspruch, unter

(1) Jahrb. Min. 1872, 514. — (2) Zeitschr. geol. Ges. 24, 179; Jahrb. Min. 1872, 644; vgl. Jahresber. f. 1869, 1194. — (3) Jahrb. Min. 1872, 897. — (4) Min. Mitth. 1872, 69; J. pr. Chem. [2] 6, 80; Jahrb. Min. 1872, 736. — (5) Min. Mitth. 1872, 242.

Hinweis auf die von Ihm bereits 1866 publicirte Beschreibung und qualitative Analyse (1).

Magnetkies. R. Helmhacker (2) beschreibt Magnetkies, mit Eisenkies und Zinkblende vergesellschaftet, vom Gebirge Herzsa bei Nagybanya, Ungarn.

Jalpait. Ein Jalpait (3) von der Grube Buena Esperanza, District Tres Puntas, Chile, enthält nach einer Analyse von E. Bertrand (4):

S	Ag	Cu	Fe	Summe
14·02	71·63	13·06	0·57	99·28.

Das Mineral kommt mit Malachit und Kieselkupfer in Kalkspath vor und enthält im Innern reines Schwefelsilber.

Kupferglanz. A. Bauer (5) publicirt eine von L. Schinnerer ausgeführte Analyse eines derben Kupferglanzes von Catamarca, in den Eisenkies und Quarzkrystalle eingesprengt sind.

Cu	S	Fe	As	Zn	X[1])	Sb Bi	Summe	Spec. Gew.
48·82	26·71	6·64	9·16	0·74	7·52	Spur	99·59	4·7.

1) Gangart.

Cuban. P. T. Cleve (6) beschreibt Cuban von Tunaberg und Kafveltorp, Schweden. In dem allein uns zugänglichen Auszuge sind die drei Analysen des Originals nicht mitgetheilt.

Buntkupfererz. In einem Buntkupfererze von Vicil-Salm, Belgien, fand L. de Koninck (7):

S	Cu	Fe	X[1])	Summe
24·66	63·42	11·57	0·21	99·86.

1) Gangart.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1866, 919. — (2) Min. Mitth. 1872, 76. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1858, 682. — (4) Ann. min. [7] 1, 413; Jahrb. Min. 1872, 877. In dem letzteren Referat ist irthümlich eine zum Vergleich mitgetheilte Analyse als Bertrand's Originalanalyse bezeichnet, worauf auch A. Kenngott in Jahrb. Min. 1873, 944 aufmerksam macht. — (5) Min. Mitth. 1872, 80; Jahrb. Min. 1872, 977. — (6) Im Ausz. Jahrb. Min. 1873, 90. — (7) Im Ausz. Instit. 1872, 126.

Diese Werthe würden der Formel $FeCu_5S_4$ oder $5(Cu_2S), Fe_2S_3$ entsprechen.

Kupferkies. E. Nivoit und E. Letrange (1) untersuchten ein inniges Gemenge von Kupferkies und Eisenspath von Siegen :

Cu	Fe	S	$FeCO_3$	HO	X[1])	Summe
11·56	9·93	10·83	60·61	0·10	6·60	99·63.

1) Quarz.

Zinnkies. J. B. Adger (2) analysirte einen derben, mit Wolfram brechenden Zinnkies von Cornwall und bezieht ihn auf die Formel $8(Cu_2, Fe, Zn)S + 3SnS_2$:

S	Sn	Cu	Fe	Zn	X[1])	Summe	Spec. Gew.
27·945	22·037	27·771	12·749	3·618	6·390	100·510	4·46.

1) Quarz.

Feuerblende, Silberkies. K. Zerrenner (3) beschreibt Feuerblende- und Silberkieskrystalle aus den Hohlräumen eines Licht-Rothgiltigerzkrystalls von Himmelfahrt bei Freiberg.

Fahlerz. A. Sadebeck (4) liefert eine krystallographische Monographie des Fahlerzes und seiner gesetzmäfsigen Verwachsungen mit Kupferkies. — G. Untchj (5) analysirte das in Rhombendodekaëdern krystallisirende, in Baryt eingewachsene Fahlerz von Brixlegg. Das Mittel aus mehreren Analysen ergab :

S	Cu	Fe	Zn	As	Sb	Summe
25·59	39·37	3·21	4·43	6·96	20·44	100.

Es ist also im Gegensatz zu den meisten rhombendodekaëdrischen Fahlerzen aus Tyrol *kein* Quecksilber-Fahlerz. — F. Sandberger (6) untersuchte die Zersetzungsproducte des Quecksilber-Fahlerzes von Moschellandsberg, Pfalz. Dasselbe besteht nach einer von J. Oellacher ausgeführten Analyse aus :

(1) Ann. min. [7] 1, 99. — (2) Chem. News 25, 259. — (3) Zeitschr. geol. Ges. 24, 168. — (4) Zeitschr. geol. Ges. 24, 173 u. 427; Jahrb. Min. 1873, 80. — (5) Nach Mitth. des naturwiss. Vereins f. Steyermark in Jahrb. Min. 1872, 874. — (6) Aus Münch. Acad. Ber. in Jahrb. Min. 1872, 646.

Fahlerz.

S	As	Sb	Bi	Cu	Hg	Fe	Co	Zn	X[1])	Spec. Gew.
21·90	0·31	23·45	1·57	32·19	17·32	1·41	0·23	0·10	1·39	5·095

1) Gangart.

Hieraus berechnet sich seine Zusammensetzung zu

AsS_3	SbS_3	BiS_3	Cu_2S	HgS	FeS	CoS	ZnS
0·51	32·81	1·93	40·31	20·09	2·22	0·35	0·15.

Bei der Zersetzung geht das Fahlerz in eine poröse hellbleigraue Masse über, die sich bei qualitativer Untersuchung als Cu_2S zu erkennen gab. Die Ausfüllung der Höhlungen bestand nach einer von E. Prior ausgeführten Analyse aus :

HgS	Cu_2S	X[1])	$FeCO_3$[2])
24·70	46·85	1·04	27·41.

1) Unlöslicher Rückstand. 2) Verlust.

Während der Eisenspath offenbar zugeführt wurde, hat sich das Verhältnifs vom Zinnober zum Kupferglanz (im Fahlerz 1 : 2·0) durch die Zersetzung kaum geändert (1 : 1·9), die Sulfosäuren dagegen sind (wahrscheinlich durch Schwefelbaryum) hinweggeführt worden. Das letzte Zersetzungsproduct ist ein Gemenge von Malachit, Stiblith und Zinnober.

Wasserfreie Oxyde RO_2. Anatas, Rutil, Brookit.

C. Klein (1) liefert eine eingehende krystallographische Beschreibung des Anatases vom Kollenhorn und der Alp Lercheltiny im Binnenthale. Gleichzeitig beweist Er, dafs sich die Untersuchungen A. Brezina's (2) nicht, wie dieser glaubte, auf *Wiserin*, sondern ebenfalls auf *Anatas* beziehen. — Gemeinsames Vorkommen von *Rutil* und *Anatas* mit Adular und zersetztem Kalkspathe, sowie in flasrigem Gneifse beschreibt A. Schrauf (3) von Rauris. — N. v. Kokscharow (4) beobachtete an russischem Brookit die beiden neuen Formen $^1/_2\breve{P}2$ und $\infty\bar{P}7$.

Zinnstein.

Ein derb und in Zwillingen auftretendes Zinnerz von Monte Feital, Sierra d'Estrella, Portugal, enthält nach

(1) Jahrb. Min. 1872, 900. — (2) Min. Mitth. 1872, 7; Jahrb. Min 1872, 527. — (3) Min. Mitth. 1872, 195. — (4) Im Ausz. Jahrb. Min. 1872, 875.

einer von A. Breithaupt (1) publicirten, von C. Winkler ausgeführten Analyse nach Abzug einer Quarzbeimengung:

SnO_2	Fe_2O_3	Summe
91·92	8·08	100.

H. Cochran (2) analysirte Zirkone. Obgleich die gleichen Untersuchungsmethoden angewandt wurden, welche Sorby und Forbes (3) zur Annahme eines neuen Elements geführt hatten, gelang es nicht, das angebliche Jargonium nachzuweisen. Zirkon.

1. Ceylon, farblos; 2. Ceylon, gelblich; 3. Norwegen, dunkelgelbbraun; 4. Ceylon, farblos; 5. Ceylon, farblos; 6. Norwegen, dunkelgelbbraun; 7. Ceylon, durchsichtig.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
SiO_2	33·90	32·87	32·58	33·05	33·86	33·61	33·81
ZrO_2	64·80	64·25	64·05	66·71	64·25	64·40	66·32
Fe_2O_3	—	2·04	2·85	Spur	1·08	0·90	Spur
Summe	98·70	99·16	99·48	99·76	99·19	98·91	100·13

Quarz „mit allen Merkmalen vulkanischer Sublimation" in Gesellschaft von Eisenglanznadeln fand G. vom Rath (4) in einer trachytischen Lava von Lipari. — A. Brezina (5) beschreibt Bergkrystalle von Kals, von der Grieswiesalpe und vom Hochnarr im Rauristhale. Der erste, namentlich aber der letzte Fundort zeigt die von G. vom Rath an den Krystallen vom Collo di Palombaja (6) geschilderte Corrosion einzelner Flächen und Kanten besonders schön. Quarz.

F. Sandberger (7) fand Tridymit in kleinen Drusen eines grobkörnigen Dolerits des Frauenberges bei Heubach an der kurhessisch-bayerischen Grenze, Th. Wolf (8) in einem Trachyte aus der Gegend von Quito, G. vom Rath (9) besonders reichlich in schlackig-porösem Trachyte Tridymit.

(1) Jahrb. Min. 1872, 820. — (2) Chem. News 25, 305. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1869, 261. — (4) Pogg. Ann. 147, 282. — (5) Min. Mitth. 1872, 60. — (6) Vgl. Jahresber. f. 1870, 1277. — (7) Jahrb. Min. 1872, 301. — (8) Pogg. Ann. 147, 279. — (9) Pogg. Ann. 147, 280; Jahrb. Min. 1873, 320.

vom Stenzelberg, Siebengebirge, sowie in den Auswürflingen des Vesuvs, Eruption von 1822, K. Hofmann (1) endlich in den Poren der Augit-Andesite des Guttiner und Rozsalyer Gebirges. — A. Streng (2) vervollständigt Seine Angaben über das Vorkommen desselben Minerals im Porphyrit von Waldböckelheim (3).

Opal. Mehrere von N. Story-Maskelyne und Flight (4) ausgeführte Analysen bestätigen die schon früher von H. Fischer ausgesprochene Vermuthung, dafs viele sogenannte *Isopyre* (5) *unreine Opale* sind.

1. St. Just, Cornwall; dunkelbraun mit Opal in Höhlungen, Pyrolusit-Dendriten und mitunter gediegenem Kupfer; 2. Suckasunny, New-Jersey, olivengrün; 3. und 4. St. Just, Cornwall; ein leberbraunes Mineral (3) ist gemeinschaftlich mit einem jaspisähnlichen (4) in kieseliger Matrix gleichzeitig mit Eisenocker, Pyrolusit und Melaconit eingeschlossen. In Kalilauge ist 3. unter Zurücklassung eines Rückstandes von 25 Proc., 4. von 25·680 Proc. löslich.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	CuO	HO	Summe
1.	93·042	—	3·229		—	—	1·381	2·718	100·370
2.	92·790	—	2·101	—	0·354	0·354	—	4·068	99·667
3.	78·153	0·055	9·531	10·621	0·297	0·111	—	5·462	99·230
4.	76·215	0·151	9·049	8·857	0·819	0·201	0·629	4·758	100·179.

Wasserfreie Oxyde R_2O_3. Korund. C. U. Shepard (6) schildert den Korund von Nord-Carolina und Georgia. Gebunden ist das Mineral an ein Olivingestein (siehe Geologie), das seinerseits in Gneifs eingelagert ist. Die Krystalle zeigen $\infty P . R . — R$. oder blofs R und variiren dem Gewichte nach zwischen einer Unze (circa 30 g) und einem Pfunde (circa 450 g). Zwei durch besondere Gröfse ausgezeichnete Exemplare wogen 312 (circa 140 kg) und $11^3/_4$ Pfund (circa 5·3 kg). Während der Korund von Chester, Massachusetts, durch Magneteisen haltenden Smirgel allmälig in Magneteisen übergeht, fehlt

(1) Aus Verh. geol. Reichsanst. in Jahrb. Min. 1872, 734. — (2) Jahrb. Min. 1872, 265. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1871, 1140. — (4) Chem. Soc. J. [2] 10, 1049. — (5) Vgl. diesen Jahresber. unter „Silicate". — (6) Sill. Am. J. [3] 4, 109 u. 175.

diesen Korundvorkommnissen die enge Verknüpfung mit Magneteisen.

J. Strüver (1) liefert eine krystallographische Monographie des Eisenglanzes von Traversella. Er registrirt 66 Formen am Eisenglanz, 24 am Korund; beiden Species gemeinsam sind 12 Formen. Der Winkel zwischen 0R und R ist nach Strüver 122°30'5" (nach Naumann 122°23'). — A. Bauer (2) publicirt eine von J. Stingl ausgeführte Analyse eines glimmerartigen Rotheisensteins von Wrat, Böhmen. — E. Nivoit und E. Letrange (3) analysirten zu technischen Zwecken eine Reihe französischer Eisenerze, die grofsentheils Mengungen aus Roth- und Brauneisenstein darstellen. Eisenglanz.

Nach St. Meunier (4) kommt Bauxit an der Pointe-du-Diamant, Mahury, Französisch-Guyana, vor. — E. Drechsler (5) untersuchte zwei Varietäten, eine dunkelrothe (A) und eine lichtrothe Varietät (B) des Wocheinits (Bauxits) aus der Wochein, Krain. Von älteren Analysen (6) unterscheiden sich diese durch die Angabe eines gröfseren Gehalts an Eisenoxyd, wodurch der technische Werth des Minerals sehr herabgedrückt wird. Wasserhaltige Oxyde R_2O_3. Bauxit (Wocheinit).

	Al_2O_3	Fe_2O_3	SiO_2	HO	KO.NaO.LiO	TiO_2	Summe
A.	63·16	23·55	4·15	8·34	0·79	Spur	99·99
B.	72·87	13·49	4·25	8·50	0·78	Spur	99·89.

A. Weisbach (7) nennt ein mit Arseniaten (siehe daselbst) auf der Kobaltgrube „Weifser Hirsch" zu Neustädtel, Erzgebirge, auftretendes Mineral Uranosphärit. Es stellt gelbe Warzen dar, die sich unter dem Mikroskop als aus spitzpyramidalen Krystallen zusammengesetzt er- Uranosphärit.

(1) Studi cristallografici intorno alla Ematite di Traversella. Torino 1872, Separatabdruck aus Atti della R. Accad. delle scienze di Torino; Jahrb. Min. 1872, 424. — (2) Min. Mitth. 1872, 82. — (3) Ann. min. [7] 1, 91. — (4) Compt. rend. 74, 633. — (5) Dingl. pol. J. 208, 479. — (6) Vgl. Jahresber. f. 1870, 1282. — (7) Jahrb. Min. 1873, 314 aus Freiberger Jahresbuch.

kennen lassen. Spec. Gew. = 6·36. Die von C. Winkler ausgeführte Analyse weist auf die Formel $2\,U_2O_3$, Bi_2O_3, 3 HO hin.

Brauneisenstein. A. Bauer (1) publicirt Analysen böhmischer Brauneisensteine:

1. Kamenic, schalig, mit Hohlräumen, in denen Manganitkrystalle eingeschlossen sind; 2. Lhotta. brauner Glaskopf; 3. Ruppersdorf, dicht, durch hohen Titangehalt ausgezeichnet; 4. Jesseney, Adelheidszeche, derb, in Hohlräumen Glaskopfbildungen; 5. Jesseney, dicht mit Glaskopfstructur in Hohlräumen; 6. Pusta, locker, mit Quarzadern durchsetzt.

A. sind die in Salzsäure löslichen Bestandtheile, B. die unlöslichen. Analysirt wurde Nr. 1 bis 3 von H. Wieser, Nr. 4 bis 6 von J. Stingl.

	Fe_2O_3	Fe_2O	Mn_2O_3	Al_2O_3	MgO	CaO	PO_5	SiO_2	TiO_2	HO	Summe
1. A.	70·53	—	2·57	0·05	—	—	0·50	0·27	—	11·54	100·22
B.	0·17	—	—	1·85	0·33	—	—	12·41	—	—	
2. A.	81·57	—	—	—	—	—	0·88	0·16	—	10·29	99·92
B.	1·13	—	—	—	Spur	Spur	—	5·89	—	—	
3. A.	51·87	1·28	—	—	—	—	0·29	0·18	—	7·51	100·13
B.	1·84	—	—	0·07	—	—	—	6·92	30·67	—	
4. A.	77·77	—	0·15	2·78	—	—	1·88	—	—	12·24	99·94
B.	0·08	—	—	0·30	—	Spur	—	4·74	—	—	
5. A.	78·88	—	0·08	0·83	—	—	0·96	—	—	13·69	100·21[1])
B.	0·12	—	—	0·43	—	Spur	—	5·22	—	—	
6. A.	46·82	—	0·05	0·23	—	—	1·24	—	—	8·61	99·93
B.	0·21	—	—	1·63	—	0·10	—	41·04	—	—	

[1]) Spur von Alkalien.

F. v. Hauer (2) veröffentlicht Untersuchungen des gleichen Minerals von den Grubenfeldern der Steyerischen Eisen-Industriegesellschaft bei Eisenerz.

1. Grubenfeld Saga; 2. Grubenfeld Embla; 3. Grubenfeld Gefion; 4. Grubenfeld Hertha; 5. Grubenfeld Helheim; 6. Thulegg; 7. Donnersalpe, Wasserbachsattel; 8. Donnersalpe unter Vingolf. — Nr. 1 und 2 entstammen der innern, die übrigen der äufsern Zone. Analysirt wurden Nr. 2, 3 und 5 von K. v. Hauer, die übrigen von A. Patera. Alle Proben erwiesen sich frei von PO_5, enthielten auch nur ganz geringe Spuren von S.

(1) Min. Mitth. 1872, 80. — (2) Jahrb. geol. Reichsanst. [illegible], 32; vgl. diesen Jahresber. unter Eisenspath.

	X [1])	Fe_2O_3	Mn_2O_3	CaO	$CaCO_3$	MgO	$MgCO_3$	HO	Y [2])	Summe
1.	17·04	66·10	0·40	—	Spur	—	0·42	14·90	—	98·86
2.	14·0	69·1	Spur	0·6	—	0·7	—	—	18·7	100·1 [3])
3.	6·9	79·0	Spur	0·5	—	0·9	—	—	12·4	99·7
4.	18·90	59·20	1·00	—	3·10	—	3·18	14·80	—	100·18
5.	17·7	70·7	Spur	0·4	—	0·3	—	—	10·7	99·8
6.	11·50	75·60	0·25	—	0·80	—	—	11·40	—	99·55
7.	9·60	74·40	0·48	—	Spur	—	Spur	15·30	—	99·78
8.	11·60	75·08	0·80	—	1·00	—	1·51	10·25	—	100·24.

[1]) Gangart. — [2]) Glühverlust : HO und etwas CO_2. — [3]) Die Summirung der Posten ergiebt 103·1.

N. Story-Maskelyne und Flight (1) analysirten mehrere pisolithische Eisenerze von Nord-Wales, Gemenge von Oxydhydrat, Carbonaten und Silicaten.

Ueber ein Quecksilberoxyd (Hydrargyrit), das in innigem Gemenge mit Chloriden vorkommt, siehe unter letzteren. Wasserfreie Oxyde RO. Hydrargyrit.

J. D. Dana (2) hatte die Angabe A. A. Hayes' bezweifelt, daſs das Rothzinkerz durch Beischluſs von Eisenglanzblättchen roth gefärbt werde. Letzterer (3) hält Seine Meinung nach erneuten mikroskopischen und chemischen Untersuchungen insofern aufrecht, daſs Er die Farbe auf Lichtbrechungserscheinungen zurückführt, hervorgerufen durch fremde Beimengungen : ein leicht zersetzliches Silicat, an das die Eisenglanzblättchen gebunden sind. Gleichzeitig zeigt Er die Abwesenheit jeder höheren Oxydationsstufe von Mn als MnO. Rothzinkerz.

Th. Petersen (4) analysirte das Magneteisen von der Grube Stilling bei Nanzenbach, Nassau, welches ein Lager im Schalstein bildet und nach Ihm aus kieseligem Rotheisenstein entstanden ist. Er fand neben Spuren von Cr_2O_3 und TiO_2 : Wasserfreie Oxydverbindungen. Magneteisen.

Fe_2O_3	FeO	MnO NiO CoO ZnO	MgO	SiO_2	HO	Summe
64·56	21·98	0·50	0·71	6·30	5·35	99·40.

(1) Chem. soc. J. [2] 10, 1055. — (2) System of Mineralogy 5th Edition, 136. — (3) Sill. Am. J. [3] 4, 191. — (4) Jahrb. Min. 1872, 593.

Die Analyse eines aus Syenit stammenden Magneteisens vergleiche unter Syenit.

Nadorit.

M. Braun (1) publicirt eine Uebersetzung der Flajolot'schen Arbeit über Nadorit (2) und läfst derselben eine Kritik vorausgehen, die sich auf von Tobler ausgeführte Analysen stützt. Der Letztere fand die Werthe unter A. Unter der Voraussetzung, dafs SbO_5 und HO Producte der Verwitterung sind, resultiren die Mengen unter B., welche Tobler auf die Formel $5 PbO, SbO_3 + 4 PbCl$ (siehe C.) zu beziehen geneigt ist. Braun zeigt, dafs auch die Tobler'sche Analyse sich der Pisani'schen Formel $PbO, SbO_3 + PbCl$ unterordnet, wenn man annimmt, dafs sich bei demselben Oxydationsprocefs, welcher SbO_3 in SbO_5 verwandelte, eine entsprechende Menge (1·59) ursprünglich als PbCl vorhandenes Pb in PbO umgesetzt hat, eine Annahme, welche D. als die ursprüngliche Zusammensetzung voraussetzt und durch die Tobler'sche Beobachtung gestützt wird, dafs noch mehr verwitterte Massen einen weit geringeren Chlorgehalt (0·40 Proc.) zeigen. Die übrigen Verbindungen, welche Flajolot in Formeln einzuzwängen sucht, sind auch nach Braun blofse Gemenge. Krystallographische Bemerkungen der Braun'schen Arbeit, von Ulrich und Laspeyres herrührend, sind durch Des Cloizeaux's Beobachtungen (3) überholt.

	Pb	Cl	SbO_3	SbO_5	HO	O	Summe
A. (gef.)	50·69	8·15	35·23	2·46	0·67	(2·08)	99·28
B. (corr.)	50·69	8·15	37·44	—	—	2·08	98·36
C. (ber.)	50·79	7·73	39·29	—	—	2·18	100
D. (corr.)	51·32	8·80	37·91	—	—	1·97	100.

Wasserhaltige Oxydverbindungen. Heterogenit.

A. Frenzel (4) beschreibt unter dem Namen Heterogenit ein neues Mineral von der Grube Wolfgang

(1) Zeitschr. geol. Ges. 24, 39. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1870, 1280. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1871, 1148. — (4) J. pr. Chem. [2] 5, 404; Jahrb. Min. 1872, 948.

Maafsen zu Schneeberg, Sachsen. Dasselbe kommt mit rothem Kalkspath und Pharmakolith in traubigen und nierförmigen Gestalten vor, ist schwärzlich- oder röthlichbraun und schwärzt sich bei dem Glühen vollkommen. Härte = 3. Spec. Gew. = 3·44. Von zwei Analysen ist unter A. diejenige reproducirt, welche uns vom Verfasser als die mit reinstem Materiale angestellte bezeichnet wurde. Die meisten der gefundenen Stoffe sind Beimengungen, welche unter B. in Abrechnung kamen. Wird ein Theil des CoO mit dem freien Sauerstoff als Co_2O_3 berechnet, so ergeben sich die Werthe unter C., der Zusammensetzung Co, $2 Co_2O_3 + 6 HO$ entsprechend, so dafs Heterogenit das erste Mineral ist, in welchem Co_2O_3 mit Sicherheit nachgewiesen ist. Heterogenit.

	O	CoO	CuO	Bi_2O_3	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	HO	X [1])	Summe
A.	5·03	59·03	0·60	0·35	1·20	1·30	1·60	0·45	14·56	16·00	100·12
B.	6·41	75·17	—	—	—	—	—	—	18·54	—	100·12.

1) Rückstand, aus SiO_2 bestehend. Aufserdem enthielt das Mineral Spuren von Mn.

	CoO	Co_2O_3	HO	Summe
C	14·32	67·26	18·54	100·12.

Das Mineral ist ein Zersetzungsproduct eines nickelhaltigen Speiskobalts und Frenzel macht darauf aufmerksam, dafs dieser Nickelgehalt in die Zersetzungsproducte (Asbolan, Kakochlor, Heterogenit, Kobaltblüthe) *nicht* oder nur spurenweise übergeht, eine Thatsache, welche an Sandberger's Beobachtungen (1) über die Concentration des Nickelgehalts im Innern von Sphäroïden erinnert.

G. C. Laube (2) beschreibt Wad, das sich unter dem Einflusse der Atmosphärilien aus dem zufälligen Mangangehalt eines Nadeleisenerzes gebildet hatte. Wad.

In Seiner Arbeit über die Palatinite (siehe unter Geologie) giebt A. Streng (3) eine Uebersicht der augitischen Mineralien, der wir die folgende kurze Charakteristik ent- Wasserfreie Silicate mit RO. Pyroxen.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1871, 1184. — (2) Jahrb. Min. 1872, 514. — (3) Jahrb. Min. 1872, 272.

Pyroxen. nehmen. *Augit* : monoklin, *zwei* gleichwerthige Spaltungsrichtungen, kalkreich. *Diallag* : monoklin, *eine* auf der Ebene der optischen Achsen senkrecht stehende Spaltungsrichtung, kalkreich. *Enstatit* und *Bronzit* : rhombisch mit *einer* vorwaltenden Spaltungsfläche parallel zur optischen Achsenebene, arm an Kalk, reich an Magnesia. *Hypersthen* : rhombisch mit *einer* vorwaltenden Spaltungsfläche parallel zur optischen Achsenebene, arm an Kalk, reich an Eisen. — G. Lechartier (1) giebt Methoden der künstlichen Darstellung von Pyroxen und Olivin an. Beim Erhitzen von 100 g CaCl, 8 g SiO_2, 2 g Kaolin, 3 g CaO, 2 g MgO und 5 g Fe_2O_3 erhielt Er neben einem amorphen Silicat grüne Pyroxenkrystalle der Zusammensetzung A. Bei Anwendung von 15 g Kaolin, 6 g MgO und 100 g CaCl wurden prismatische Olivine gewonnen, deren Analyse die Werthe unter B. ergab. Die geringe Abweichung von der Formel erklärt Lechartier durch die Anwesenheit kleiner glänzender farbloser Pyroxenkrystalle, welche den Olivinen aufgesetzt sind.

	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	FeO	Summe	Spec. Gew.
A.	51·0	4·8	23·4	18·0	3·0	100·2	—
B.	42·9	0·2	3·0	52·0	2·2	100·3	3·36.

Wollastonit. A. Piquet (2) beschreibt als neu ein Silicat, das im Gemenge mit Quarz, Dolomit und etwas Apatit Adern in einem Diorit bildet, welcher seinerseits als 1 m mächtiger Gang in silurischem metamorphischem Kalke bei Merida, Spanien, auftritt. Die von P. Clemencin ausgeführte Analyse ergab neben Spuren von KO und Fe :

CaO	MgO	Al_2O_3	SiO_2	SO_3	CO_2	HO	Summe	Spec. Gew.
46·410	1·301	1·561	48·356	0·562	1·000	1·111	100·301	2·799.

A. Kenngott (3) zeigt, dafs es sich nicht nur um ein, wie Piquet hervorhebt, dem Wollastonit äufserst *ähnliches*,

(1) Compt. rend. 75, 487; Instit. 1872, 265. — (2) Ann. min. [7] 1, 415. — (3) Jahrb. Min. 1873, 944.

sondern vielmehr um ein mit demselben *identisches* Mineral handelt.

E. Reyer (1) fand in einem krystallisirten Augite aus dem Basalttuffe des Vogelsgebirges : Augit.

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	Summe
50·12	6·25	4·95	3·46	14·41	21·43	100·62.

H. Rosenbusch (2) publicirt zwei von Pfeiffer (A.) und Keerl (B.) ausgeführte Analysen von Augiten aus Seinem Limburgit (3) von der Limburg, Kaiserstuhlgebirge :

	SiO_2	Al_2O_3	CaO	FeO	MgO	KO	NaO	PO_5	Summe
A.	47·90	8·28	12·85	19·16	7·01	0·87	0·67	n. best.	96·74 [1])
B.	45·7	12·3	13·1	12·8	11·2 [2])	1·1		3·8	100.

[1]) Spur von Ni. — [2]) Aus der Differenz bestimmt.

Die Phosphorsäure kommt nach Ihm wenigstens theilweise auf Rechnung mikroskopisch eingeschlossenen Apatits, die Differenz der Analysen unter einander vielleicht auf den mikroskopisch nachweisbaren Aufbau der Krystalle aus braunen und gelbgrünen Zonen.

Salit im Gemenge mit Kalkspath und Asbest beschreibt G. Tschermak (4) vom Greiner im Zillerthale. Salit.

E. S. Dana (5) analysirte einen eisenreichen Chrysolith aus einem Labradorgestein von Waterville, New-Hampshire. Chrysolith.

SiO_2	Al_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Summe
38·85	Spur	28·07	1·24	30·62	1·43	100·21.

H. Rosenbusch (6) untersuchte den Hyalosiderit aus Seinem Limburgit (7) von der Limburg am Kaiserstuhlgebirge. Die durch Vorwalten von 0P tafelartigen oder durch 0P und $\bar{P}\infty$ säulenförmigen Krystalle sind mit der bekannten, oft ziemlich tief eindringenden Haut von Hyalosiderit.

(1) Min. Mitth. 1872, 258. — (2) Jahrb. Min. 1872, 35. — (3) Vgl. Geologie. — (4) Min. Mitth. 1872, 58. — (5) Sill. Am. J. [3] 3, 49; Jahrb. Min. 1873, 877. — (6) Jahrb. Min. 1872, 50. — (7) Vgl. Geologie.

Eisenoxydhydrat überzogen und haben 3,566 spec. Gew. bei 21°. Die von W a l c h n e r angegebene Cr-Reaction konnte Er nicht erhalten.

SiO_2	MgO	FeO	Summe
36·725	31·987	29·961·	98·673.

Die gefundenen Werthe entsprechen der Olivinformel ($^4/_5$ MgO, $^1/_5$ FeO)SiO_2.

Stirlingit. Für den von W. T. R ö p p e r (1) analysirten Zinkchrysolith schlägt A. K e n n g o t t (2) den Namen Stirlingit nach dem Fundorte vor.

Knebelit. Als einen weiteren Fundort für Knebelit (3) giebt L. J. I g e l s t r ö m (4) Schiſshyttan, Kirchspiel Norrbärcke, Gouvernement Dalarne, Schweden, an. Das dortige Eisensteinlager, der Hälleflinta eingelagert, besteht aus einem innigen Gemenge (No 1) von Knebelit und Magneteisen, nach innen reicher an Fe_3O_4, an den Grenzen reicher an Knebelit (Nr. 2) mit etwa 18 Proc. Magneteisen, 6 Proc. Mangangranat (Nr. 3), Spuren von $CaCO_3$, mitunter Bleiglanz, Magnetkies und Arsenkies.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	$CaCO_3$	Summe
1.	25·88	n. best.	n. best.	54·57	17·17	n. best.	—
2.	31·80	—	—	47·15	21·05	—	100
3.	36·68	37·07		—	26·10	—	99·85.

Wasserfreie Silicate mit R_2O_3. Andalusit. C. R a m m e l s b e r g (5) bespricht die krystallographische und chemische Verwandtschaft zwischen Andalusit, *Staurolith* und *Topas*. — E. S. D a n a (6) beschreibt einen Andalusitkrystall von Delaware County, Pennsylvania, der dadurch eine Art hermiëdrischer Entwickelung zeigt, daſs die Flächenpaare nur einflächig, Säulen und Domen zweiflächig auftreten.

Disthen (?). G. v o m R a t h (7) untersuchte das mit dem Namen

(1) Vgl. Jahresber. f. 1870, 1291. — (2) Jahrb. Min. 1872, 188. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1870, 1289. — (4) Berg. Hütt. Ztg. **30**, 149. — (5) Zeitschr. geol. Ges. **24**, 87. — (6) Sill. Am. J. [3] **4**, 473; Jahrb. Min. 1873, 423. — (7) Pogg. Ann. **147**, 272; Jahrb. Min. 1872, 950.

„Glanzspath“ bezeichnete Mineral aus den rheinischen Basalten. Die der Analyse unterworfenen Stücke stammten vom Weilberg bei Heisterbach und vielleicht von Unkel. Sie bilden ein geradfaseriges Aggregat von Prismen, deren Winkel, so weit sie sich bestimmen liefsen, mit denen des Disthens *nicht* übereinstimmen. Ebensowenig weist das spec. Gew. auf diese Mineralspecies hin, wohl aber die Resultate der Analyse, wenn man den hohen Eisengehalt auf das sehr reichlich beigemengte Magneteisen bezieht, so dafs möglicherweise eine vom Disthen durch Dimorphie verschiedene Substanz vorliegt. Disthen (?).

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	Summe	Spec. Gew.
36·7	57·9	4·4	0·7	0·8	100·5	3·150.

C. Rammelsberg (1) veröffentlicht eine Abhandlung „über den gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse von der chemischen Natur der Kalknatronfeldspäthe“. Ist Tschermak's Theorie richtig, so müssen sich offenbar die beiden durch die Analysen gefundenen Verhältnisse Al_2 : Si und Na : Ca gegenseitig controliren. Rammelsberg giebt nun eine Tabelle über 86 Feldspathanalysen, in welcher die gefundenen Zahlen des einen Verhältnisses mit den aus den gefundenen Werthen des zweiten rechnerisch abgeleiteten verglichen werden. Es ergiebt sich, dafs 9 Analysen *(normale)* für Al_2 : Si und für Na : Ca vollkommen entsprechende Verhältnisse liefern, 33 annähernde, 44 stark abweichende zeigen, die letzten zu zwei Drittheil *zu viel Natron* enthaltend. Trotz dieses hohen Procentsatzes der letzten Klasse tritt Rammelsberg doch unbedingt *für* die Richtigkeit der Tschermak'schen Theorie ein und erklärt die Abweichungen durch mangelhafte Methoden und unfrisches Material. Ferner stellt Er die in der Natur am häufigsten vorkommenden Mischungsverhältnisse zwischen Albit und Anorthit zusammen. Wasserfreie Silicate mit RO und R_2O_3. Feldspathe.

(1) Zeitschr geol. Ges. 24, 138.

Feldspathe.

A. Labrador = $AbAn_6$ bis $AbAn_9$.

$AbAn_6$: Neurode.

$AbAn_5$: Nänöedal.

$AbAn_8$: Havnefjord, Egersund, Färöer, Glasgow, Radauthal, Guadelupe.

$AbAn_9$: Labrador, Lund, Campsie, nordische Geschiebe, Dalarne, Veltlin, Mombächler Höfe, Morea.

B. Andesin = AbAn (oder Ab_nAn_{n+1}, vielleicht auch $Ab_{n+1}An_n$.

Ab_2An_3 : Ojamo.

Ab_3An_4 : Fréjus.

AbAn : Marmato, Odern, La Bresse, Baumgarten, Frankenstein, Pitkäranta.

Ab_4An_3 : Schaitansk, Pikruki, Sutherlandshire.

C. Oligoklas = Ab_2An bis Ab_3An.

Ab_2An : Niedermendig, Stockholm, Aberdeen, Freiberg, Veltlin, Albula.

Ab_5An_2 : Hartenberg, Ytterby.

Ab_3An : Laacher See, Hitteröe.

Th. Petersen (1) erklärt Sich *gegen* die Tschermak-sche Feldspaththeorie (2). Seine Einwürfe stützen sich vorzüglich auf die gröſsere krystallographische Verwandtschaft, die zwischen Oligoklas (vom Vesuv) und dem Anorthit, als (wie die Theorie verlangen würde) zwischen ihm und Albit besteht; auf die Schwierigkeit der chemischen Vorstellung des durch die Theorie geforderten Ersatzes von Si_2 durch $CaAl_2$ oder von Ca_2Al_2 durch Na_2Si_2; auf die Unmöglichkeit der Unterordnung einer Reihe von Analysen, welche mit untadelhaftem Materiale ausgeführt wurden, unter die betreffende Berechnungsmethode; auf das Auftreten besonderer Feldspathspecies, z. B. Hyalophan, welche sich einer ähnlichen Auffassungsart von vornherein ent-

(1) Jahrb. Min. 1872, 576; J. pr. Chem. [2] 6, 200. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1871, 1148; f. 1869, 1209; f. 1865, 883.

ziehen; auf das gelegentliche Fehlen der Verwachsungsstreifen bei natronhaltigen Orthoklasen. Einiger beigezogener Analysen sei weiter unten gedacht. — A. Beyer (1) publicirt die Resultate einer Reihe von Versuchen über die *Zersetzung* des Feldspaths, an denen sich aufser Ihm selbst noch Birner, Ulbricht und Heinrich betheiligten. Der Feldspath enthielt an Hauptbestandtheilen: Feldspathe.

KO	NaO	Al_2O_3	SiO_2	BaO	Summe
8·51	3·37	16·03	65·52	1·30	94·73.

Je 1 kg geschlemmten Materials wurde mit 2·5 l Wasser und folgenden Agentien übergossen:

Nr. 1, 2 und 3	mit Wasser.		
„ 4	„ 0·1	Aequiv.	Aetzkalk.
„ 5 und 6	„ 1·0	„	kohlens. Kalk.
„ 7 „ 8	„ 0·2	„	schwefels. Kalk.
„ 9 „ 10	„ 0·2	„	salpeters. Kalk.
„ 11 „ 12	„ 0·2	„	schwefels. Ammoniak.
„ 13 „ 14	„ 1·0	„	Magnesia.
„ 15 „ 16	„ 0·2	„	kohlens. Kali.
„ 17 „ 18	„ 0·2	„	salpeters. Natron.
„ 19 „ 20	„ 0·2	„	Chlornatrium.
„ 21	„ 0·2	„	Eisenoxydul.

Die Gefäfse 1, 4, 5, 7, 9, 11, 13, 15 und 17 wurden luftdicht verschlossen, den übrigen theils Kohlensäure, theils Luft in Pausen von 2 bis 4 Wochen zugeführt und zwar den Gefäfsen 3, 6, 8, 10, 12, 18 und 20 im Ganzen je 74 g Kohlensäure, während Nr. 14 schon beim Beginn 24 g, Nr. 16 13 g mehr erhielt. Durch Nr. 2 und 21 gingen im Ganzen 148 l Luft. Die Versuche begannen am 11. Juni 1866 und endeten Anfang November mit der Analyse der Flüssigkeiten. Man fand in 2·5 l an g:

(1) Arch. Pharm. [2] 150, 193.

Feldspathe.

	KO	NaO	CaO	MgO	$Fe_2O_3 . Al_2O_3$	SO_3	SiO_2
1. Destillirtes Wasser	0·051	0·078	0·058	0·006	—	0·044	0·049
2. Wasser mit Luft	0·037	0·064	0·044	0·005	—	0·044	?
3. Wasser mit Kohlensäure	0·071	0·114	0·076	0·004	0·009	0·046	0·069
4. Aetzkalk	0·209	0·174	0·067	0.003	0·008	0·041	0·061
5. Kohlens. Kalk . .	0·042	0·078	0·112	0·009	—	0·040	0·019
6. Kohlens. Kalk und Kohlensäure . . .	0·067	0·094	0·273	0·018	—	0·041	0·034
7. Gyps	0·053	0·074	1·906	0·016	—	2·840	0·033
8. Gyps und Kohlensäure	0·068	0·097	1·958	0·016	—	2·684	0·062
9. Salpeters. Kalk .	0·041	0·062	—	0·016	—	0·048	0·036
10. Salpeters. Kalk und Kohlensäure . . .	?	?	—	0·017	—	0·048	0·045
11. Schwefelsaures Ammoniak	0·161	0·094	0·122	0·035	—	—	0·066
12. Schwefelsaures Ammoniak u. Kohlensäure	0·162	0·107	0·147	0·015	—	—	0·056
13. Magnesia	0·359	0·315	0·013	0·004	—	0·065	0·159
14. Magnesia und Kohlensäure	0·312	0·255	Spur	7·569	—	0·111	0·048
15. Kohlens. Kali . .	—	—	Spur	Spur	—	0·048	0·026
16. Kohlens. Kali und Kohlensäure . .	—	—	0·029	0·007	—	0·040	0·029
17. Salpeters. Natron .	0·089	—	0·049	0·003	0·005	0·043	0·060
18. Salpeters. Natron u. Kohlensäure . .	0·096	—	0·120	0·008	0·009	0·037	0·032
19. Chlornatrium . .	0·163	—	0·091	0·008	0·004	0·040	0·032
20. Chlornatrium und Kohlensäure . . .	0·183	—	0·123	0·006	0·006	0·034	0·057
21. Eisenoxydulhydrat	0·086	0·069	0·040	0·004	0·003	0·052	0·036

Die Streifung gewisser Orthoklase (Sibirien, Sanidin vom Drachenfels) beruht nach F. Zirkel's (1) Untersuchungen nicht auf einer perthitartigen (2) Verwachsung monoklinen und triklinen Feldspaths, sondern auf einer streifenweisen Anordnung zahlreicher Poren und Spältchen, deren gröſsere Zugänglichkeit den Atmosphärilien gegenüber die ungleiche Verwitterung der Gesammtmasse hinreichend erklärt. — C. Rammelsberg (3) bespricht die Analysen Natron

(1) Jahrb. Min. 1872, 11. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1861, 991. — (3) Zeitschr. geol. Ges. 24, 150.

und Kalk enthaltender Orthoklase. Mehrere derselben gestatten die Auffassung isomorpher Verbindungen eines Kalknatronfeldspathes mit Orthoklas, andere dagegen (vom Rath's Analyse des Orthoklases von Laurvig) führen, selbst bei Annahme einer Anorthitbeimengung, auf einen Feldspath, der für Orthoklas zu basisch ist. — Auch A. Kenngott (1) betont die Nothwendigkeit einer schärferen Präcisirung der Species Orthoklas, der man Sanidine mit einem das Kali überwiegenden Natrongehalte nur gezwungen beirechnen kann. Analysen derartiger Sanidine veröffentlicht C. W. C. Fuchs (2). — L. Raab's (3) Angaben über die Seltenheit des Baryts in Silicaten veranlafsten G. C. Wittstein (4) zur Publikation der Analysen von 6 aus der Oberpfalz und dem bayerischen Walde stammenden Orthoklasen, die *sämmtlich Baryt enthalten*. Feldspathe.

SiO_2	Al_2O_3	FeO	CaO	BaO	NaO	KO	Summe
72·006	10·849	—	1·932	2·518	1·758	10·837	99·900
65·750	18·220	0·300	0·337	0·500	3·774	10·325	99·706
65·874	19·183	0·134	0·600	0·424	2·836	10·850	99·901
63·825	19·125	0·262	0·974	0·322	1·775	13·450	99·733
64·031	19·323	0·092	0·437	Spur	2·350	13·650	99·883
69·531	11·416	3·070 [1])	2·734	Spur	1·142	11·988	99·875 [2])

[1]) Fe_2O_3. — [2]) Zwischen Summe und Posten besteht eine geringe Differenz.

In einem Sonnensteine von der Ogden Mine, Sussex County, New-Jersey, fand Leeds (5):

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	KO	X [1])	Summe
64·81	19·02	0·23	1·26	0·59	14·30	0·26	100·47.

[1]) Glühverlust.

G. vom Rath (6) giebt krystallographische Mittheilungen über Anorthit, speciell vesuvischen. Anorthit.

A. Schrauf (7) beschreibt gesetzmäfsige Verwachsun- Albit.

(1) Jahrb. Min. 1872, 628. — (2) Vgl. unter Geologie : Laven von Ischia. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1871, 1129. — (4) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. 20, 263; Arch. Pharm. [2] 147, 59. — (5) Sill. Am. J. [3] 4, 433. — (6) Pogg. Ann. 147, 22; aus Sitzungsber. des naturhist. Vereins der Rheinlande u. Westphalens in Jahrb. Min. 1873, 78. — (7) Min. Mitth. 1872, 196.

gen zwischen Albit und Adular. Das Centrum der synthetischen Krystalle bildet ein dünner Albitzwilling, dem sich rechts und links Adulare flügelartig anschliefsen.

Oligoklas, Andesin. Behufs Stützung Seiner Einwürfe gegen Tschermak's Feldspaththeorie (1) unterwarf Th. Petersen (2) folgende Feldspathe der Analyse :

1. Oligoklas aus dem Diorit (3) vom heiligen Grabe bei Hof. Analysirt a. von Th. Petersen, b. von R. Senfter, c. von L. Belli. 2. Oligoklas aus dem Gneifse vom Richtplatze bei Aschaffenburg.

	SiO_2	Al_2O_3	FeO	MgO	CaO	NaO	KO	HO	Summe	Spec. Gew.
1. a.	63·88	23·15	Spur	0·12	0·06	8·12	3·32	1·16	99·81	2·664
b.	63·09	23·27	0·28	Spur	0·15	8·28	3·45	1·09	99·61	2·689
c.	63·49	23·21	0·28	0·12	0·10	8·20	3·39	1·12	99·91	—
2.	65·58	21·72	—	—	0·77	11·49	0·65	—	100·21	2·643.

Als Fortsetzung Seiner früheren Untersuchungen (4) publicirt G. vom Rath (5) folgende zwei Feldspathanalysen :

1. *Oligoklas* aus dem Granit von Schaitansk bei Mursinsk

2. *Andesin* vom Berge Uvelka bei Orenburg, mit Quarz und Glimmer verwachsen, letzterer dem Feldspath zuweilen interponirt.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	Summe	Spec. Gew.
1.	63·83	22·58	—	3·42	0·06	1·02	8·86	99·77	2·642
2.	60·34	24·39	0·18	5·56	—	0·73	8·44	99·64	2·654.

Glühverlust bei 1. = 0·38; bei 2. = 0·83.

Labrador. E. S. Dana (6) untersuchte zwei Labradore von Waterville, New-Hampshire :

A entstammt dem von C. H. Hitchcock Ossipyte genannten Gesteine (siehe Geologie), B. bildet mit Hornblende die Masse eines Gesteines, dem spärlich Titaneisen, brauner Glimmer, vielleicht auch Epidot eingebettet ist.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	NaO	KO	Summe
A.	51·03	26·20	4·96	—	14·16	3·44	0·58	100·37
B.	52·25	27·51	1·08	0·99	13·22	3·68	2·18	100·91.

In A. aufserdem Spuren von TiO_2.

(1) Vgl. vorliegenden Jahresber. S. 1108. — (2) Jahrb. Min. 1872, 580; J. pr. Chem. [2] 6, 206; theilweise in : R. Senfter, Zur Kenntnifs des Diabases. Dissertation. Frankfurt a. M. — (3) Vgl. vorliegenden Jahresber. unter Geologie. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1871, 1149. — (5) Pogg. Ann. 147, 274; Jahrb. Min. 1873, 88. — (6) Sill. Am. J. [3] 3, 48; Jahrb. Min. 1873, 877.

C. Rammelsberg (1) publicirt eine in Seinem Laboratorium ausgeführte Analyse des Labradors von der Paulsinsel :

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	NaO	KO	Summe
55·59	25·41	2·78	11·40	4·83	0·32	100·28.

Feldspathe als Gemengtheile der Diabase analysirte R. Senfter (siehe unter Geologie).

Das von A. Breithaupt (2) als Snarumit aufgeführte Mineral (3) von Snarum, Norwegen, ist nach einer von Lichtenberger ausgeführten Analyse Spodumen, von dem es sich seinen physikalischen Eigenschaften nach (es ist glimmerähnlich) unterscheidet. Spodumen (Snarumit).

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	Mn_2O_3	CaO	NaO	LiO	X [1])	Summe
67·42	28·21	0·42	0·18	0·24	0·93	2·15	0·23	99·78.

[1]) Glühverlust.

Nach F. Zirkel (4) beruht das Schillern des Obsidians vom Cerro de los Navajos, Mexico, auf der Einlagerung parallel angeordneter ovaler Lamellen, die, wie die Hauptmasse, aus vollkommen amorphem Glase bestehen, im Gegensatze zu derselben aber mit einer Unzahl winzigster Körperchen erfüllt sind. Obsidian.

S. Allport (5) lieferte mikroskopische Untersuchungen der Pechsteine, welche die Granite der nördlichen Hälfte der Insel Arran durchsetzen. Pechstein.

Durch die Streifungen aufmerksam gemacht, welche die aufgewachsenen Leucite in Drusen vesuvischer Auswürflinge zeigen, bewies G. vom Rath (6), dafs diese Erscheinung auf eingeschaltete Zwillingslamellen zurückzuführen sei, der Leucit selbst aber nicht tesseral, sondern quadratisch krystallisire. Es ist hiernach 2 O 2 als P.4P2 zu deuten, wozu selten noch 2P∞.∞P hinzutritt. Das Leucit.

(1) Zeitschr. geol. Ges. 24, 148. — (2) Jahrb. Min. 1872, 820. — (3) Berg. Hütt. Ztg. 24, 364. — (4) Jahrb. Min. 1872, 1. — (5) Im Ausz. Jahrb. Min. 1872, 758. — (6) Berl. Acad. Ber. 1872, 623; Jahrb. Min. 1873, 113.

Leucit. Achsenverhältnifs ist Hauptachse zu Nebenachse = 1 : 1,8998 (anstatt 1 : 2), der Seitenkantenwinkel von 4 P 2 beträgt 133°58′, während ein reguläres System 131°49′ erfordern würde. Die Zwillingsbildung vollzieht sich nach dem Gesetze : Zwillingsebene 2 P ∞. Dafs ein reiner Kalileucit vorlag, zeigte die Analyse :

SiO_2	Al_2O_3	CaO	KO	NaO	Summe	Spec. Gew. bei 23°
55·21	23·70	0·43	19·83	1·21	100·38	2·479.

Ob auch die eingewachsenen Leucite als quadratisch zu betrachten sind, darüber gestatteten die nur unvollkommen spiegelnden Flächen keine Entscheidung. Nach einer Notiz J. Roth's (1) neigt Scacchi zu der Ansicht, für die letztern nach wie vor ein 2 O 2 anzunehmen. Zwar schwankten die an den verhältnifsmäfsig noch am besten entwickelten Krystallen von 1845 gemessenen Winkel zwischen 130°57′ und 134°15′, die Differenzen waren aber *nicht symmetrisch, einem quadratischen System entsprechend, vertheilt,* lassen sich also auf Messungsfehler zurückführen. Auch war an den Krystallen keinerlei Zwillingsbildung zu beobachten. — Ferner berichtet G. vom Rath (2) über die Paragenesis der Leucite in den Auswürflingen des Vesuvs. Sowohl die Kalkblöcke als die Sanidinaggregate des Somma beherbergen dieselben, mitunter mit eigenthümlichen Contactbildungen. So sind Leucite, die sich in Hohlräumen des Kalks theils fest, theils lose eingeschlossen finden, mit einer strahligen Rinde versehen, die 15 bis 18 Proc. in Essigsäure lösliche Stoffe enthielt, während der Rest die Zusammensetzung A zeigt und von vom Rath als Davyn gedeutet wird. Ferner findet sich als strahlige Zone zwischen einem körnigen Leucitkern und dem Kalke ein Gemenge aus 44·5 Proc. $CaCO_3$ und einem Magnesiaglimmer der Zusammensetzung B. Das Muttergestein enthält

(1) Zeitschr. geol. Ges. 24, 503. — (2) Pogg. Ann. 147, 263; Jahrb. Min. 1873, 188.

in seinen löslichen Theilen (60·7 Proc.) 86·5 Proc. $CaCO_3$ und 13·5 Proc. $MgCO_3$, während der unlösliche Rest (39·3 Proc.) sowohl nach chemischer (C) als mikroskopischer Untersuchung ein Gemenge von Quarz, Periklas, Ceilanit und Magneteisen darstellt. — Die Leucite aus dem Sanidingesteine endlich sind mit Sanidin überrindet, ohne daſs die scharfe Grenze zwischen beiden Substanzen den Gedanken an eine pseudomorphe Bildung aufkommen lieſse. Eine Analyse des Leucits ergab die Werthe D. Leucit.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_3O_4	FeO	MgO	CaO	NaO KO	Summe	Spec. Gew.
A.	41·1	34·5	—	—	0·7	5·6	18·1 [1]	100	2·608
B.	38·6	18·4	—	4·2	24·7	2·8	11·3 [1]	100	2·703
C.	38·6	10·7	0·5	8·3	43·1	—	—	101·2	—
D.	55·58	23·38	—	—	—	0·26	1·50 19·53	100·25	2·468.

[1]) Aus dem Verlust bestimmt.

Nephelin in Drusen des Sanidinoligoklastrachyts vom Lohrberg, Siebengebirge, deutlich auskrystallisirt (∞P . 0P) neben Tridymit beschreibt ebenfalls G. vom Rath (1). Nephelin.

A. Brezina (2) bestätigte durch Untersuchung eines an beiden Enden ausgebildeten Krystalls die von v. Kokscharow für Meionit angenommene pyramidale Hemiëdrie. Meionit.

A. v. Lasaulx (3) wies in den meisten Staurolithen eine bedeutende Menge mikroskopischer Einschlüsse (vorwaltend Quarz neben Granat, Glimmer, Magneteisen, Brookit) nach, denen Er die Schwankungen in den Werthen der Analysen, namentlich demjenigen der SiO_2 zuschreibt. Er leitet aus einer Analyse des mikroskopisch am reinsten befundenen Stauroliths vom Monte Campione bei Faido die Formel : Staurolith.

(1) Pogg. Ann. 147, 281; Jahrb. Min. 1873, 417. — (2) Min. Mitth. 1872, 16; Jahrb. Min. 1872, 527. — (3) Min. Mitth. 1872, 173; Jahrb. Min. 1872, 889 und 946. Hierzu ein kurzer Literaturnachtrag: Min. Mitth. 1872, 263.



ab. Die Analyse hatte ergeben :

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	HO	Summe	Spec. Gew.
29·81	48·26	5·31	12·08	3·25	0·86	99·52	3·71.

Beryll. A. Schrauf (1) beschreibt vier neue Flächen am Beryll.

Granat. Die Analyse eines schwedischen Mangangranats siehe oben (2).

Epidot. A. E. Nordenskiöld (3) beschreibt von Nohl bei Kongelf, Schweden, einen Epidot, dessen Krystalle aus Schalen in verschiedenen Farbennüancen, weifs, grün, braun, schwarz gebildet sind. Während Zusammensetzung und Krystallform mit Epidot vollkommen identisch sind, weicht das ineral insofern von demselben ab, als es schon vor dem Glühen durch Salzsäure leicht zersetzt wird. — Der Epidot aus dem Sulzbachthale (4) wurde mehrfach chemisch untersucht. Wir geben unten die Analysen in übersichtlicher Zusammenstellung. C. Rammelsberg (5) glaubte aus der Analyse Nr. 1 eine neue Bestätigung Seiner Epidotformel $Si_9Al_8Ca_6\Theta_{36}$ ableiten zu können, während E. Ludwig (6) die aus sieben Einzelanalysen gewonnenen Werthe unter 2, sowie ältere Analysen auf die von Tschermak und Kenngott (7) angenommene Formel $Si_6R_6Ca_4H_2\Theta_{26}$ zurückführt. Gleichzeitig unterwirft Ludwig mehrere Epidote einer directen Wasserbestimmung und zeigt, dafs die gewöhnlichen Methoden der Bestimmung des Glühverlustes zu niedrige Werthe geben. Aufserdem

(1) Wien. Acad. Ber. (1. Abth.) 65, 245. — (2) Vgl. diesen Jahresber. S. 1106. — (3) Im Ausz. Jahrb. Min. 1872, 534. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1871, 1154. — (5) Zeitschr. geol. Ges. 24, 69; Jahrb. Min. 1872, 649. — (6) Min. Mitth. 1872, 187; Ann. Chem. Pharm. 166, 217; Zeitschr. geol. Ges. 24, 465; Jahrb. Min. 1873, 89. — (7) Vgl. Jahresber. f. 1871, 1153.

hält Er, im Gegensatze zu Rammelsberg, das FeO des Sulzbacher Epidots für wesentlich und giebt eine Tabelle für die procentliche Zusammensetzung der isomorphen Mengungen eines hypothetischen Aluminium- und Eisenepidots. Diese Einwürfe Ludwig's veranlassen Rammelsberg (1) zu einer Wiederholung der Analyse (Nr. 3), deren Resultate Ihn zur *Annahme der von Ludwig befürworteten Formel* führen. Gleichzeitig bespricht Er die Zusammensetzung des *Zoisits*, der sich chemisch dem Epidot vollkommen anschliefst, morphologisch sich von ihm unterscheidet. Weitere Analysen des Sulzbacher Epidots lieferten R. v. Drasche (2), siehe Nr. 4, und J. Mauthner (3), unter Nr. 5. Des ersteren Analyse ergab einen auffallend hohen Magnesiagehalt. C. Klein (4) giebt krystallographische Details, aus denen wir hervorheben, dafs sich unter den an dem neuen Fundorte beobachteten 31 Formen 4 neue Pyramiden und 3 neue Domen befinden. Epidot.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	HO	Summe	Sp.Gew.
1. Rammelsberg	39·59	20·77	14·99	Spur	24·58	Spur	0·29	100·17	3·491
2. Ludwig	37·83	22·63	15·02	0·93	23·27	Spur	2·05	100·73 [1]	—
3. Rammelsberg	37·11	21·90	16·00	—	23·19	—	2·03	100·23	—
4. v. Drasche	38·37	22·09	13·77	0·88	17·94	4·08	2·11	99·24 [2]	3·5
5. Mauthner	38·60	23·03	12·84	0·95	24·17	—	1·88	101·02	—

[1]) Spuren von Mn und Cl. [2]) Spuren von Mn und Na.

C. Schlemmer (5) analysirte den von v. Zepharovich (6) krystallographisch beschriebenen Epidot von Zöptau in Mähren, der sich durch einen sehr hohen Eisengehalt auszeichnet. Das Mittel aus zwei Analysen ergab neben Spuren von MgO :

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	HO	Summe
38·51	18·88	17·25	23·32 [1])	2·98	100·94

[1]) Im Original steht fälschlich 23·22.

(1) Zeitschr. geol. Ges. 24, 649. — (2) Jahrb. Min. 1872, 120. — (3) Min. Mitth. 1872, 259. — (4) Jahrb. Min. 1872, 113 und 132. — (5) Min. Mitth. 1872, 258. — (6) Vgl. Jahresber. f. 1865, 887.

Isopyr. N. Story-Maskelyne und Flight (1) untersuchten den Isopyr von St. Just, Cornwall. Das schwarze, mit Zinnstein und Schörl in Granit brechende Mineral scheint nach den Resultaten der Analyse mit Opal und einem Feldspath gemengt zu sein. Es wurde aufser Spuren von Lithion gefunden :

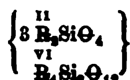
SiO_2[1])	SiO_2[2])	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	KO	NaO	CuO	F[3])	HO
14·335	31·818	12·594	3·026	15·909	13·208	1·665	1·154	0·698	1·096	2·278	0·851

Summe = 98·632; spec. Gew. = 2·912.

1) Unverbunden. 2) In den Silicaten enthalten. 3) Reducirt, ursprünglich wurden 3·934 Proc. gefunden.

Ueber einige andere sogen. Isopyre wurde schon oben (2) referirt.

Allanit, Orthit. M. Bauer (3) benutzt einen besonders schön entwickelten Allanitkrystall von der schwarzen Krux bei Schmiedefeld, Thüringen, zu controlirenden Winkelmessungen. — C. Rammelsberg (4) vereinigt Allanit und Orthit und erblickt in den wasserhaltigen Abänderungen lediglich zersetzte Varietäten. Eine Discussion derjenigen Analysen, in denen Eisenoxyd und Eisenoxydul getrennt bestimmt wurden, führte zu der Formel :



$$\left\{\begin{matrix} 3\,\overset{II}{R}_2SiO_4 \\ \overset{VI}{R}_4Si_3O_{12} \end{matrix}\right\}$$

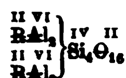
Die Analyse eines Orthits (Allanits) von Fredrikshaab, Grönland, ergab :

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CeO	LaO	CaO	HO	Summe	Spec. Gew.
33·78	14·08	6·36	13·63	12·63	5·67	12·12	1·78	100	3·408.

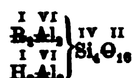
Glimmer. Kaliglimmer. A. Knop (5) untersuchte bei Gelegenheit Seiner Studien über die Bildung des Granits und Gneifses (siehe Geologie) die Zersetzlichkeit des Kaliglimmers und fand, dafs sehr dünne Blättchen (im Maximum 0·001 mm dick)

(1) Chem. Soc. J. [2] 10, 1049. — (2) Vgl. diesen Jahresber. S. 1098. — (3) Württemb. Jahreshefte 28, 246 ; Zeitschr. geol. Ges. 24, 385; Jahrb. Min. 1872, 784. — (4) Zeitschr. geol. Ges. 24, 60; Jahrb. Min. 1872, 649. — (5) Jahrb. Min. 1872, 389 und 490.

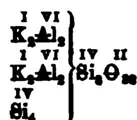
von heifser Schwefelsäure leicht und vollkommen zersetzt Kaliglimmer.
würden. Da die Pinitoïde (1) gleiches Verhalten zeigen, so ist Er geneigt, die letzteren als feinvertheilten Glimmer zu deuten. Der Glimmerformel giebt Er durch Verdoppelung der Rammelsberg'scheh Molekularformel die Anordnung



die sich für die meisten in



umwandelt. In dieser Form läfst sich der Glimmer als ein Anorthit betrachten, in welchem $2\overset{II}{Ca}$ durch $\overset{I}{K_2} + \overset{I}{H_2}$ äquivalent vertreten sind. Behufs des übersichtlichen Vergleichs bei einschlägigen Umwandlungsprocessen verdoppelt Er die Orthoklasformel ebenfalls :



Ein Vergleich mit der obigen Glimmerformel ergiebt, dafs sich Glimmer aus Orthoklas durch Abscheidung von $8\,SiO_2$ und Austausch von K_2 gegen H_2 bildet.

Die Glimmerkugeln von Hermannschlag in Mähren be- Biotit.
stehen nach G. Tschermak (2) von aufsen nach innen gerechnet aus concentrischen Schalen von Biotit, faserigem Anthophyllit, einem Gemenge von Talk und Chlorit (vielleicht Zersetzungsproducte von Diallag), im Innersten wieder Biotit.

A. v. Lasaulx (3) untersuchte den Paragonit mikro- Paragonit.
skopisch.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1869, 793. — (2) Min. Mitth. 1872, 264; Jahrb. Min. 1873, 191. — (3) Jahrb. Min. 1872, 835.

Manganophyll. L. J. Igelström (1) beschreibt unter dem Namen Manganophyll einen manganreichen Glimmer, der Breithaupt's Alurgit nahe zu stehen scheint, von den Eisen- und Manganerzgruben Pajsberg bei Filipstadt, Schweden. Die bronce- bis kupferfarbenen Blättchen sind vermuthlich hexagonal, lösen sich in Salzsäure mit Zurücklassung der Kieselsäure in der ursprünglichen Form des Minerals und schwärzen sich beim Glühen. Die Resultate der Analyse bezieht Igelström (für Kieselsäure = SiO_2) auf die Formel :

$$3(3RO, SiO_2) + Al_2O_3, SiO_2.$$

SiO_2	Al_2O_3	MnO	FeO	CaO	MgO	KO NaO	X[1])	Summe
38·50	11·00	21·40	3·78	3·20	15·01	5·51 [2])	1·60	100.

[1]) Glühverlust. [2]) Vermuthlich vorwaltend KO.

Sericit. Der Sericit (2) stellt sich nach A. v. Lasaulx (3) unter dem Mikroskope als ein *Gemenge* mehrerer Substanzen dar.

Wasserhaltige Silicate mit RO. Talk, Speckstein. J. B. Adger (4) analysirt ein talkähnliches weifses, leicht grünliches Mineral mit nur undeutlicher Blätterung von den Nantahelabergen, Swayne County, Nord-Carolina:

SiO_2	MgO	Al_2O_3	FeO	HO	Summe	Spec. Gew.
57·72	33·76	2·52	0·64	6·01	100·65	2·82.

A. Jarisch (5) fand in einem grünen Speckstein von Plaben bei Budweis, Böhmen, im Mittel aus zwei Analysen:

SiO_2	Al_2O_3	FeO	MgO	CaO	HO	Summe
56·17	3·27	1·26	31·77	1·09	7·51	101·07.

Das Mineral tritt in körnigem Kalk auf, mitunter durch Graphit grau gefärbt und offenbar mit etwas Chlorit verunreinigt.

Genthit. Der Genthit (Nickel-Gymnit) von Webster, Jackson County, Nord-Carolina, besteht nach F. P. Dunnington (6) aus :

(1) Jahrb. Min. 1872, 296. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1869, 1219. — (3) Jahrb. Min. 1872, 851. — (4) Chem. News 25, 270; Sill. Am. J. [3] 4, 419. — (5) Min. Mitth. 1872, 257. — (6) Chem. News 25, 270.

SiO_2	MgO	NiO	FeO	HO [1])	Summe	Spec. Gew.
49·89	22·35	16·60	0·06	12·36	101·26	2·48.

1) Hiervon 6·00 bei 100°.

Das Mineral bildet millimeterdicke apfelgrüne Ueberzüge.

N. Story-Maskelyne und Flight (1) analysirten ein Kupfererz, das sich in Südafrika auf einem an Quarz und Glimmer reichen granitischen Gange vorfindet und vermuthlich ein Gemenge von Kieselkupfer, Langit und einem Kupfer-Arseno-Phosphat darstellt. Kieselkupfer.

SiO_2	AsO_5	PO_5	SO_3	CO_2	CuO	Fe_2O_3	Al_2O_3	X [1])	HO [2])	Summe
18·894	9·791	11·749	3·448	0·997	32·154	4·359	2·274	10·922	5·412	100.

1) Gangmasse. 2) Durch die Differenz bestimmt.

P. T. Cleve (2) nennt ein Mineral der folgenden Zusammensetzung von den westindischen Inseln Resanit. Das Eisen ist vermuthlich als FeO in dem amorphen olivengrünen Minerale enthalten : Resanit.

SiO_2	CuO	Fe_2O_3	HO [1])	X [2])	Summe	Spec. Gew.
35·08	23·18	9·91	23·15	8·53	99·85	2·06.

1) bei 100°. 2) Glühverlust.

A. Frenzel (3) analysirte Myelin von Rochlitz, der in nierenförmigen Gestalten auftritt und vor der Untersuchung von aufliegendem Eisenoxyde befreit wurde. A.a und B.a gaben die Resultate zweier Analysen ; A.b und B.b dieselben nach Abzug der Kalkerde und 2·56 resp. 2·30 Proc. hygroskopischen, bei 100° entweichenden Wassers. Wasserhaltige Silicate mit R_2O_3. Myelin u. s. w.

	SiO_2	Al_2O_3	CaO	HO	Summe
A.a	43·94	39·40	0·42	17·11	100·87
B.a	44·19	39·58	0·47	16·57	100·81
A.b	45·27	40·59	—	14·55	100·41
B.b	45·44	40·69	—	14·27	100·40.

Diese Werthe führen auf die Formel Al_2O_3, $2SiO_2 + 2HO$, die folgenden Mineralien gemeinsam ist : a) Myelin von Rochlitz, b) Carnat von Rochlitz, c) Steinmark vom Schneckensteine bei Auerbach, d) Nakrit von Freiberg und

(1) Chem. Soc. J. [2] 10, 1052. — (2) Im Ausz. in Sill. Am. J. [3] 4, 236. — (3) J. pr. Chem. [2] 5, 401; Jahrb. Min. 1872, 948.

Myelin u. s. w. e) Kaolin von Seilitz. Diese Mineralien verhalten sich auch beim Erhitzen übereinstimmend; bei 100° geben sie etwas hygroskopisches Wasser ab, erleiden dann aber erst etwa beim Siedepunkt des Quecksilbers einen weiteren Gewichtsverlust. Bei dieser Temperatur verloren die oben genannten Mineralien (die Ordnungsbuchstaben sind die obigen) :

a.	b.	c.	d.	e.	
2·6	1·8	1·2	0·8	0·5	Proc. HO.

Unter dem Mikroskop sind Myelin und Carnat homogene Körper, die das Licht nicht polarisiren, sind also unter Aufgabe des Namens Carnat als identisch zu betrachten. Die übrigen sind krystallinisch, wobei die Frage, ob sie einem und demselben Krystallsysteme angehören, noch offen bleibt.

Milanit. Ein dem Milanit (1) ähnliches Mineral, von diesem nur durch geringeren Wassergehalt (6 bis 15·1 Proc.) verschieden, beschreibt A. Schrauf (2) als Begleiter des Kupfers von Wallaroo (3). Es ist vermuthlich ein Zersetzungsproduct der Feldspathe syenitischer Diorite, an welche die Erzführung Australiens geknüpft ist.

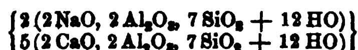
Miloschin. Nach den mikroskopischen Untersuchungen A. Kenngott's (4) ist der Miloschin ein Gemenge aus amorpher Substanz mit krystallinischen Einmengungen. Wenn daher auch die von Marco Lecco ausgeführte Analyse sehr nahe auf die Formel $2 Al_2O_3, 3 SiO_2 + 4 HO$ führt, so ist es doch wahrscheinlicher, dafs eine Mengung von Kaolin $Al_2O_3 + 2 SiO_2 + 2 HO$ und einer Species der Formel $Al_2O_3, SiO_2 + 2 HO$ (? Carolathin) vorliegt.

SiO_2	Al_2O_3	Cr_2O_3	HO	Summe
38·709	43·452	2·565	15·250	99·976.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1870, 1300. — (2) Min. Mitth. 1872, 53. — (3) Vgl. diesen Jahresber. S. 1090. — (4) Aus Züricher Vierteljahrsschr. in Jahrb. Min. 1872, 961.

Zugleich mit Uranosphärit (1) und einer Reihe von Arseniaten (siehe daselbst) kommt auf der Grube „Weifser Hirsch“ bei Neustädtel, Erzgebirge, nach A. Weisbach (2) ein Uransilicat vor, welches der von C. Winkler ausgeführten Analyse zu Folge nach der Formel $U_2O_3, SiO_2 + 2HO$ zusammengesetzt ist. Das eigelbe, in haarförmigen Krystallen entwickelte Mineral mit spec. Gew. = 4·4 steht dem Uranophan Websky's (3) und dem Uranotil Boricky's (4) physikalisch nahe, unterscheidet sich aber von ihnen durch geringeren Wassergehalt und das Fehlen des Kalkes. Uransilicat.

Unter dem Namen Seebachit trennt M. Bauer (5) den bisher als Herschelit (6) beschriebenen Zeolith von Richmond, Australien, von demselben, trotz der krystallographischen Identität (7), wegen der abweichenden chemischen Zusammensetzung. Eine von Kerl ausgeführte Analyse ergab die Werthe A, welche Bauer auf die Formel Wasserhaltige Silicate mit RO und R_2O_3. Seebachit, Levyn, Chabasit.



$$\left\{\begin{matrix} 2(2NaO, 2Al_2O_3, 7SiO_2 + 12HO) \\ 5(2CaO, 2Al_2O_3, 7SiO_2 + 12HO) \end{matrix}\right\}$$

bezieht, der die Werthe B entsprechen.

	SiO_2	Al_2O_3	CaO	NaO	KO	HO	Summe
A.	43·7	21·8	8·5	3·5	Spur	22·2	99·7
B.	43·6	21·6	8·5	3·7	—	22·6	100.

A. Kenngott (8) betrachtet dasselbe Mineral als Levyn.

Indem Kenngott ferner im Chabasit die Existenz von HO, CaO annimmt, eine Annahme, welche Er auf die Erscheinung basirt, dafs der Chabasit das ausgetriebene Wasser unter grofser Erhitzung wieder aufnimmt, gruppirt Er den Wassergehalt Seiner Chabasitformel (9) wie folgt:

(1) Vgl. diesen Jahresber. S. 1099. — (2) Jahrb. Min. 1872, 816. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1859, 796; f. 1870, 1304. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1870, 1305. — (5) Württemb. Jahresh. 28, 252; Zeitschr. geol. Ges. 24, 391; Jahrb. Min. 1872, 786. — (6) Vgl. Jahresber. f. 1870, 1301; f. 1871, 1159. — (7) Vgl. Jahresber. f. 1864, 852. — (8) Züricher Vierteljahrsschr. 16, 182; hierzu Berichtigungen 16, 262. — (9) Vgl. Jahresber. f. 1870, 1301.

Seebachit, Levyn, Chabasit. (HO, CaO), (HO, Al_2O_3), 4(HO, SiO_2) und nimmt im Levyn die Existenz von 4 Molekülen Chabasit neben einem Natron-Thonerdesilicat an, so dafs die vollständige Levynformel 4[(HO, CaO), (HO, Al_2O_3), 4(HO, SiO_2)] + 3[(NaO, Al_2O_3) + 3(HO . SiO_2)] sein würde. Es accommodiren sich derselben die Analysen aller Levyne mit Ausnahme der Damour'schen des isländischen Levyns. Auch Seinen Milarit (1) ist Kenngott geneigt, dem Levyn beizuzählen. Der Fundort dieses letzteren ist nach G. Tschermak (2) nicht das Val Milar, sondern das benachbarte Val Giuf.

Stilbit. Im krystallisirten Stilbit von den Far-Oern wies H. Rosenbusch (3) zahlreiche mikroskopische Einschlüsse von Quarzkrystallen der Form ∞P.P. nach.

Pennin. Chlorit. P. v. Hamm (4) liefert die Analyse eines Penninkrystalls von Rympfischwäng bei Zermatt. Der Bestimmung der beiden Oxydationsstufen des Eisens wurde besondere Aufmerksamkeit zugewandt.

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	HO	Summe
33·71	12·55	2·74	3·40	34·70	0·66	12·27	100·03.

Den Chlorit (Diabantachronnyn) der Diabase untersuchte R. Senfter (siehe unter Geologie).

Aphrosiderit. F. Nies (5) analysirte die von F. Sandberger unter dem Namen Aphrosiderit (6) eingeführte Mineralspecies von Weilburg, Nassau, von Neuem, namentlich um die von Sandberger qualitativ zwar nachgewiesenen, quantitativ aber nicht bestimmten *beiden* Oxydationsstufen des Eisens zu trennen. Die Werthe der Analyse machen eine Zugehörigkeit des Aphrosiderits zu Breithaupt's Thuringit wahrscheinlich.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1870, 1302. — (2) Min. Mitth. 1872, 265. — (3) Jahrb. Min. 1872, 52. — (4) Min. Mitth. 1872, 260; Jahrb. Min. 1873, 320. — (5) A. Hilger und F. Nies, Mittheilungen aus dem chem. Laboratorium u. s. w. Würzburg, 25; Jahrb. Min. 1873, 320. — (6) Vgl. Jahresber. f. 1850, 739.

1. Direct gefunden. 2. Nach Abzug des als Verunreinigung auftretenden Kalkspathes auf 100 reducirt.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	CO_2	HO	Summe
1.	23·67 [1])	24·26	8·17	29·41	1·75	1·28	1·01	8·83	98·38
2.	24·63	25·25	8·50	30·61	1·82	—	—	9·19	100.

[1]) Eine Controlbestimmung ergab 23·23.

Bei Gelegenheit Seiner Untersuchungen der angeblichen Diamanteinschlüsse (1) des Xanthophyllits (2) publicirt A. Knop (3) mehrere Analysen des letzteren Minerals, von G. Wagner (A.), O. Schiefferdecker (B.) und Ihm selbst (C. und D.) ausgeführt. Angesichts der grofsen Schwankungen des Wassergehalts (zwei aufserdem noch angestellte Proben ergaben 2·33 und 3·83 Proc.) hält Er denselben für *unwesentlich* und giebt dem Xanthophyllit die Formel 2 (RO, SiO_2) + 3 (RO, R_2O_3). Wegen des leichteren Vergleichs mit älteren Jahrgängen des Jahresberichts haben wir dem Mineral seine Stellung unter den *wasserhaltigen* Silicaten belassen. Xanthophyllit.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	HO	Summe
A.	17·42	44·18	3·58	11·95	20·61	2·61	100·30.
B.	17·7	43·6	2·9	11·5	20·9	2·5	99·1
C.	16·38	n. best.	3·00	11·49	n. best.	1·35	—
D.	16·04	n. best.	2·10	11·50	n. best.	2·08	—

H. Rosenbusch (4) untersuchte eine Reihe Palagonite mikroskopisch. Palagonit.

T. D. Rand (5) analysirte einen Hisingerit von Gap Mine, Lancaster County, Pensylvanien. Härte = 2·5 bis 3. Hisingerit.

SiO_2	FeO	Fe_2O_3	HO[1])	HO[2])	Summe	Spec. Gew.
35·40	12·58	27·46	14·30	9·89	99·58	2·11.

[1]) bei 100°. [2]) bei Rothgluth.

Ein dem Pimelith ähnliches, aber *kein* Nickel enthaltendes Mineral von Webster, Jackson County, Nordcarolina, wurde von F. P. Dunnington (6) analysirt :

(1) Vgl. diesen Jahresber. S. 1088. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1871, 1160. — (3) Jahrb. Min. 1872, 785. — (4) Jahrb. Min. 1872, 151. — (5) Aus Proc. Acad. Nat. Science of Philadelphia in Sill. Am. J. [3] 4, 72. — (6) Chem. News 25, 270.

Hisingerit.

SiO_2	Al_2O_3	FeO	NaO	HO[1])	Summe	Spec. Gew.
48·87	22·21	16·14	1·05	16·37	99·64	2·30.

1) Hiervon 8·54 bei 100°

Hydrotachylyt.

H. Rosenbusch (1) untersuchte Petersen's Hydrotachylyt (2) mikroskopisch. Er bezweifelt die Selbständigkeit der Species, namentlich die von Petersen angenommene Abweichung der Bildung und ordnet das Mineral den Tachylyten unter.

Silicate mit Sulfaten, Boraten, Vanadinaten u. s. w. Hauyn.

Ueber Haugn als mikroskopischen Gemengtheil gewisser Basalte siehe unter Basalt.

Axinit.

M. Websky (3) liefert ausführliche krystallographische Untersuchungen (4) des Axinits von Striegau, Schlesien. Das Mineral findet sich in 2 bis 10 mm grofsen Krystallen, auf Albit und Orthoklas, seltener auf Quarz, gleichzeitig mit Epidot und Desmin in Drusenräumen des Granits. — A. Schrauf (5) beschreibt einen Axinitkrystall von Miask und macht auf die Analogieen aufmerksam, die zwischen den Formen des Axinits und denen des *Glauberits* bestehen.

Datolith.

E. S. Dana (6) bespricht Datolithkrystalle von Bergen-Hill, New-Jersey, und weist als neue Flächen mehrere Prismen, Hemipyramiden und ein Klinodoma nach.

Ardennit (Dewalquit).

Ein neues Mineral aus der Gegend von Ottrez, Belgien, benennt A. v. Lasaulx (7) Ardennit. Das braune oder gelbliche Mineral kommt stengelig vor mit zwei ungleichwerthigen Spaltungsrichtungen, die mit schmalen glänzenden Flächen in derselben (Säulen-)Zone liegen. Aus einigen annähernd gemessenen Winkeln glaubt v. Lasaulx auf ein dem Disthen nahe stehendes Krystallsystem schliefsen zu können. Härte = 7 auf den erwähnten spiegelnden

(1) Jahrb. Min. 1872, 614. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1869, 1220. — (3) Min. Mitth. 1872, 1; Jahrb. Min. 1872, 536. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1870, 1310. — (5) Wien. Acad. Ber. (1. Abth.) 65, 241 u. 244; Jahrb. Min. 1872, 189; Instit. 1872, 272. — (6) Sill. Am. J. [3] 4, 16; Jahrb. Min. 1872, 643. — (7) Jahrb. Min. 1872, 930.

Flächen, 5 bis 6 auf der Fläche der vollkommensten Spaltbarkeit. Die gemeinschaftlich mit A. Bettendorff ausgeführte Analyse ergab : Ardennit (Dewalquit).

SiO_2	V_2O_5	Al_2O_3	Mn_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	X[1])	Summe	Spec. Gew.
29·67	6·17	24·79	29·40	1·89	1·88	3·85	2·00	99·60	3·620.

[1]) In der Analyse selbst als „Pt, Pd, Cu" angegeben, während nach einer Berichtigung die Platinmetalle den angewandten Gefäfsen entstammen.

F. Pisani (1) untersucht ein Mineral von Salm-Chateau bei Ottrez unter dem Namen Dewalquit, das offenbar identisch mit dem eben beschriebenen Ardennit ist, obgleich die Analyse bedeutend abweicht, namentlich dadurch, dafs der Mangangehalt als *Oxydul* angegeben wird, so wie durch einen weit geringeren Vanadingehalt, den Pisani selbst übrigens nur für approximativ bestimmt hält.

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	CaO	MgO	CuO	V_2O_5	X[1])	Summe	Spec. Gew.
28·70	28·36	2·94	26·40	4·30	4·32	1·30	1·80	0·98	99·10	3·577.

[1]) Glühverlust.

N. v. Kokscharow (2) bespricht das Vorkommen der russischen Humite (Chondrodite). Silicate mit Fluoriden. Humit (Chondrodit).

G. vom Rath (3) publicirt genaue chemische Untersuchungen der verschiedenen Typen des Humits. Entgegen Seinen früheren Ansichten (4) vereinigt Er die sämmtlichen Vesuvhumite unter *eine* Formel, während der schwedische Humit durch höheren Fluorgehalt sich unterscheidet. Es sind alle Humite isamorphe Mengungen des Silicats $Mg_5Si_2\Theta_9$ mit dem Fluorid $Mg_5Si_2F_{18}$; in den vesuvischen Humiten ist auf 40 Silicat 1 Fluorid, in dem schwedischen die doppelte Menge Fluorid, d. h. auf 20 Silicat 1 Fluorid enthalten.

A. 1. Typus vom Vesuv; B. 2. Typus vom Vesuv; C. 2. Typus aus Schweden; D. 3. Typus vom Vesuv.

(1) Compt. rend. 75, 1542. — (2) Im Ausz. Jahrb. Min. 1872, 875. — (3) Pogg. Ann. 147, 246; Jahrb. Min. 1872, 945. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1871, 1161.

Humit (Chondrodit).

	SiO_2	MgO	FeO	CaO	Al_2O_3	F	Summe	Spec. Gew.
A.	35·63	54·12	4·75	0·23	0·71	1·62	97·06	3·208
	35·34	54·45	5·12	0·16	0·82	2·43	98·32	
B.	33·82	59·23	1·78	—	0·94	2·44	98·21	3·125
	34·02	57·14	1·64	—	0·99	2·74	96·53	
C.	33·96	53·01	6·83	—	0·62	4·24	98·66	3·057
	33·35	53·51	6·80	—	0·72	3·60	97·98	
D.	36·82	54·92	5·48	—	0·24	2·20	99·66	3·191
	36·68	54·85	3·80	—	n. best.	2·40	97·73	

Der Verlust (wo doch ein dem Gewichte des durch F vertretenen O entsprechender Ueberschufs vorhanden sein sollte) wird durch hochgradig gebundenes Wasser erklärt und zur Formelberechnung der jedesmalige Maximalwerth zweier Parallelanalysen verwendet, da die Methode der Analyse diesen als den wahrscheinlicheren betrachten läfst. Unter Umrechnung des Fe und Ca in Mg und 2 Al in 3 Mg erhält vom Rath die Werthe A.a, B.b u. s. w. Indem wir dieselben, um sie den angenommenen Formeln vergleichbar zu machen, auf 100 reduciren (A.b, B.b u. s. w.) geben wir unter

E. die Werthe der Formel $40(Mg_5Si_2O_9) + Mg_5Si_2F_{18}$
F. „ „ „ „ $20(Mg_5Si_2O_9) + Mg_5Si_2F_{18}$.

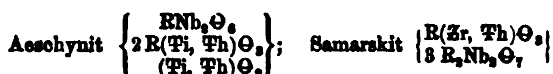
von denen die ersten den Analysen A, B, D, die letztere der Analyse C entspricht.

	A.		B.		C.		D.		E.	F.
	a.	b.	a.	b.	a.	b.	a.	b.		
Si	16·63	17·42	15·88	16·38	15·85	16·76	17·18	17·69	17·24	17·00
Mg	35·04	36·71	36·82	37·97	34·89	36·90	34·43	35·45	36·94	36·43
F	2·43	2·55	2·74	2·82	4·24	4·48	2·40	2·47	2·57	4·94
O	41·35	43·32	41·54	42·83	39·58	41·86	43·12	44·39	43·25	41·63
	95·45	100	96·98	100	94·56	100	97·13	100	100	100.

Tantalate und Niobate. Aeschynit, Samarskit.

In Fortsetzung Seiner Untersuchungen der natürlichen Tantal- und Niobverbindungen (1) bespricht C. Rammelsberg (2) die Analysen des Aeschynits und Samarskits, für welche Er folgende Formeln annimmt :

(1) Vgl. Jahresber. f. 1871, 1163. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 17.



Unter dem Namen Nohlit beschreibt A. E. Nordenskiöld (1) ein schwarzbraunes, derbes, glasglänzendes Niobat von Nohl bei Kongelf, Schweden. In warmer Schwefelsäure ist das Mineral leicht zersetzlich. Härte = 4·5 bis 5. Die Analyse, welche auf die Formel $2(3RO, Nb_2O_5) + 3HO$ bezogen wird, ergab : Nohlit.

Nb_2O_5	ZrO_2	UO	YO	CeO	CaO	MgO MnO	FeO	CuO	HO	Summe
50·43	2·96	14·43	14·36	0·25	4·67	0·28	8·09	0·11	4·62	100·20

Spec. Gew. = 5·04.

N. Story-Maskelyne und Flight (2) fanden in einem Vanadinite von Süd-Afrika : Vanadinate. Vanadinit.

Pb	V_2O_5	Cl	Spec. Gew.
78·416	19·239	2·56	6·661.
77·770	18·570	n. best.	

Die Abwesenheit von Mo, Cr und P wurde ausdrücklich constatirt.

Die von A. Schrauf (3) bewiesene Isomorphie zwischen Descloizit und Bleivitriol erklärt A. Kenngott (4) unter Annahme der Formel PbO, V_2O_5 für das erstere Mineral durch den Umstand, dafs in beiden Substanzen ein gleiches Verhältnifs zwischen Metall und Sauerstoff besteht, nämlich 2 : 4 = 3 : 6. Die Abweichung der Analyse A. Damour's (5) erklärt Er durch Anwendung unreinen Materials. Descloizit.

M. Websky (6) stellt Untersuchungen über die Krystallformen des Pucherits (7) an. Dieselben erinnern an die des Brookits, die wieder ihrerseits Aehnlichkeit mit denen des Niobits haben, wie man denn auch die Formeln Pucherit.

(1) Im Ausz. Jahrb. Min. 1872, 535. — (2) Chem. Soc. J. [2] 10, 1053. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1871, 1168. — (4) Züricher Vierteljahrsschr. 16, 137; Jahrb. Min. 1872, 535. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1854, 855. — (6) Min. Mitth. 1872, 245; Jahrb. Min. 1873, 183. — (7) Vgl. Jahresber. f. 1871, 1168.

Pucherit.

$Bi_2\Theta_3, V_2\Theta_5 = BiV\Theta_4$ und $Fe\Theta, Nb_2\Theta_5 = FeNb_2\Theta_6$ mit dem doppelten und dem dreifachen Molekül TiO_2 vergleichen kann. Bei einer Aufstellung, welche dieser Aehnlichkeit Ausdruck verleiht, erhält W e b s k y für die drei Mineralspecies folgende Achsenwerthe :

	$\breve{a}$	:	$\bar{b}$	:	c
Niobit	1·47574	:	1·21598	:	1
Pucherit	1·16784	:	1·06540	:	1
Brookit	0·89114	:	1·05889	:	1

Die bei diesen Untersuchungen angenommenen Stellungen stimmen für Brookit mit K o k s c h a r o w's Symbolen überein, während für Pucherit F r e n z e l's ∞P zu $2\bar{P}\infty$, $0P$ zu $\infty\breve{P}\infty$ und $\breve{P}2$ zu $\bar{P}2$ wird.

Wolframiate. Scheelit.

A. S a d e b e c k (1) bespricht zwei neue Scheelitvorkommen von Graupen und Sulzbach. Ueber letzteres berichtet auch G. T s c h e r m a k (2).

Wasserfreie Phosphate. Ytterspath.

A. B r e z i n a (3) glaubte die Identität des Wiserins (4) aus dem Binnenthale mit Ytterspath auf Grund sehr eingehender krystallographischer Studien bezweifeln zu müssen. C. K l e i n (5) bewies jedoch, dafs das Untersuchungsobject kein Wiserin, sondern *Anatas* (6) war. — Am Ytterspath von Hitteröe tritt nach A. B r e z i n a (7) die ditetragonale Pyramide 3 P 3 auf.

Apatit (Phosphorit).

C. K l e i n (8) liefert Nachträge zur krystallographischen Beschreibung des Apatitvorkommens aus dem Sulzbachthale (9). — F. K u h l m a n n (10) untersuchte die Phosphate der Departements Lot und Tarn-et-Garonne auf ihren Gehalt an J und Br. Trotz der Verwendung ungeheurer

(1) Zeitschr. geol. Ges. 24, 595; Jahrb. Min. 1873, 423. — (2) Min. Mitth. 1872, 57 u. 114; Jahrb. Min. 1872, 735. — (3) Min. Mitth. 1872, 7; Jahrb. Min. 1872, 527. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1866, 949. — (5) Jahrb. Min. 1873, 900. — (6) Vgl. diesen Jahresber. S. 1096. — (7) Min. Mitth. 1872, 15; Jahrb. Min. 1872, 527. — (8) Jahrb. Min. 1872, 121. — (9) Vgl. Jahresber. f. 1871, 1170. — (10) Compt. rend. 75, 1678; Monit. scientif. 1873, 189.

Massen (5000 kg!) liefs sich Br nur in äufsersten Spuren nachweisen, während J in verhältnifsmäfsig bedeutender Menge auftritt. — Anglade (1) liefert eine Reihe von Analysen derselben Phosphorite. Wir beschränken uns auf die Notiz, dafs der Gehalt an Phosphorsäure zwischen 26·66 und 38·80 Proc. schwankt. — A. Yermoloff (2) giebt eine kurze Uebersicht über das Vorkommen der Kalkphosphate Rufslands. — A. Favre (3) bespricht in einem längeren Artikel die verschiedenen Möglichkeiten der Bildung und der Anhäufung von Phosphoriten. Apatit (Phosphorit).

Bereits 1871 hatte Des Cloizeaux (4) ein Mineral von Montebras (Creuze) wegen seiner optischen Verschiedenheit von dem allgemein als Amblygonit bezeichneten Minerale von Hebron (Maine, Nord-Amerika) und im Hinblick auf eine von Moissenet (5) ausgeführte Analyse (Nr. 1) unter dem Namen *Montebrasit* vom Amblygonit getrennt. Wiederholungen der Analyse, ausgeführt von F. von Kobell (6) (Analyse Nr. 2), C. Rammelsberg (7) (Analyse Nr. 3) und F. Pisani (8) (Analyse Nr. 4) zeigten aber die chemische Identität des angeblich neuen Minerals mit dem Peniger Amblygonit, wie denn auch A. Kenngott (9) und C. Rammelsberg die offenbare Unrichtigkeit der Moissenet'schen Analyse bewiesen. Unterdessen hatten neue Funde in Montebras Des Cloizeaux (10) veranlafst, Unterschiede unter den Vorkommnissen an diesem Fundorte anzunehmen, die Ihn unter Rücksicht Amblygonit, Montebrasit.

(1) Bull. de la société des naturalistes de Moscou **45**, II, 285. — (2) Monit. scientif. 1872, 418. — (3) N. Arch. ph. nat. **45**, 288. — (4) Compt. rend. **73**, 306; Ann. min. [6] **20**, 22; Jahrb. Min. 1871, 938. — (5) Compt. rend. **73**, 327; Instit. 1871, 84; Arch. Pharm. [3] **3**, 355; Ann. min. [6] **20**, 1; Jahrb. Min. 1871, 938. — (6) Aus Münchner Acad. Ber. in J. pr. Chem. [2] **5**, 112; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. **21**, 224; N. Rep. Pharm. **21**, 281; Jahrb. Min. 1872, 818. — (7) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 78; Berl. Acad. Ber. 1872, 158. — (8) Compt. rend. **73**, 1479. — (9) Jahrb. Min. 1872, 406. — (10) Compt. rend. **73**, 1247.

Amblygonit, Montebrasit. auf die citirten Analysen und auf Untersuchungen des neuen Fundes in Montebras (Analyse Nr. 6) sowie des Minerals von Hebron (Analyse Nr. 5), ausgeführt von F. Pisani (1), bestimmten, den Namen Amblygonit für Penig und das zuerst Montebrasit genannte Mineral von Montebras beizubehalten, als Montebrasit aber Hebron und das spätere Vorkommen von Montebras zu bezeichnen. Hiernach ist *Amblygonit* wasserfrei, führt neben Lithium bedeutende Mengen von Natrium, wodurch die Flammenreaction eine gelbrothe Farbe angiebt; *Montebrasit* enthält Wasser, aber nur Lithium, wodurch die rothe Flammenfärbung intensiver wird. Amblygonit zeigt zwei Spaltungen, die sich unter 105°44′ schneiden, Montebrasit deren drei mit den Neigungswinkeln von 105°, 135 bis 136° und 89° bis 89°15′. Den optischen Verschiedenheiten beider Species ist ein ausführlicher Aufsatz Des Cloizeaux's (2) gewidmet. Die beiden Vorkommen von Montebras sind an eine Zinnerzlagerstätte geknüpft, unter gleichzeitigem Auftreten von Kalait und Wawellit (siehe daselbst).

1 bis 4. Amblygonit von Montebras: 1. Nach Moissenet; 2. nach F. v. Kobell; 3. nach C. Rammelsberg; 4. nach Pisani. 5. und 6. Montebrasit: 5. von Hebron; 6. von Montebras, beide nach Pisani; 7. Amblygonit von Penig nach Rammelsberg; die Bestimmung der PO_5 ist Seinen älteren Analysen entnommen.

	F	PO_5	Al_2O_3	LiO	NaO	KO	CaO	Mn_2O_3	X[1])	Y[2])	Summe	Spec. Gew.
1.	26·50	21·80	38·20	6·50	6·70	—	2·00	—	0·60	2·25	104·55	3·11
2.	9·00	45·91	35·50	6·70	5·30	—	0·50	—	0·70	0·60	104·21	—
3.	10·06	48·55	36·36	7·96	0·93	0·40	—	—	—	—	104·26	—
4.	8·20	46·15	36·32	8·10	2·58	—	—	0·40	1·10	—	102·85	3·09 b. 3·10
5.	5·22	46·65	36·00	9·75	—	—	—	—	4·20	—	101·82	3·03
6.	3·80	47·15	36·90	9·84	—	—	—	—	4·75	—	102·44	3·01
7.	9·22	48·00	36·20	6·36	3·48	0·18	—	—	—	—	103·44	3·097.

1) Glühverlust. — 2) Beigemengter Quarz.

(1) Compt. rend. 75, 79; Ann. chim. phys. [4] 27, 385; Instit. 1872, 217; Jahrb. Min. 1872, 875. — (2) Ann. chim. phys. [4] 27, 385; Compt. rend. 75, 114; Monit. scientif. 1872, 666; Instit. 1872, 235; Jahrb. Min. 1873, 82.

N. Story-Maskelyne und Flight (1) analysirten Ehlit (Prasin). Der Fundort ist in der Abhandlung nicht genannt. Wasserhaltige Phosphate. Ehlit.

CuO	PO_5	AsO_5	HO[1])	X[2])	Al_2O_3	HO[3])	Summe	Spec. Gew.
64·768	23·446	1·494	8·634	0·956	1·030	0·407	100·730	3·98.

[1]) Hiervon entwichen 0·163 Proc. bei 100°, 1·005 Proc. bei 190° und 7·466 Proc. bei Rothgluth. — [2]) Quarz. — [3]) Hygroskopisch.

Als dünnen Anflug auf den Spaltungsflächen seines Amblygonits (2) von Montebras fand Des Cloizeaux (3) Wawellit, den Pisani analysirte. Mitunter bildet das Mineral kleine radial angeordnete Kugeln, deren Nadeln ein stark gestreiftes Prisma erkennen lassen. Wawellit.

F	PO_5	Al_2O_3	HO	Summe	Spec. Gew.
2·27	34·30	38·25	26·60	101·42	2·33.

A. Breithaupt (4) beschreibt ein neugebildetes Phosphat von Nobrya bei Albergharia velha, Portugal, das nach A. Weisbach ein durch Wawellit verunreinigter Peganit ist. Das derbe oder kleintraubige Mineral ist weiſs oder grünlich und enthält in Drusenräumen kleine wasserhelle rhombische Säulen. Die beiden Analysen wurden von Lichtenberger und A. Frenzel ausgeführt. Peganit.

Al_2O_3	PO_5	HO	CuO	BaO	Summe	Spec. Gew.
38·90	36·14	23·14	0·64	0·43	99·25	2·46.
39·62	34·33	23·53	0·83	0·39	98·70	

A. Schrauf (5) bestimmte den Winkel 0P : P am Kupferuranglimmer zu 108°48·5′ (nach Naumann 108°56′); die Werthe stehen denen des rhombischen Kalkuranglimmers so nahe, daſs nach Schrauf die beiden Species nur durch optische oder chemische Untersuchungen zu unterscheiden sind. Die Differenzen in den Winkelangaben Kupferuranglimmer.

(1) Chem. Soc. J. [2] 10, 1057. — (2) Vgl. diesen Jahresber. S. 1131. — (3) Compt. rend. 75, 79; Instit. 1872, 217; Ann. chim. phys. [4] 27, 405; Arch. Pharm. [3] 2, 356; Jahrb. Min. 1872, 875 (mit Druckfehlern). — (4) Jahrb. Min. 1872, 819. — (5) Min. Mitth. 1872, 181; Jahrb. Min. 1872, 876.

erklären sich theilweise durch die Annahme, dafs mitunter Zeunerit anstatt Kupferuranglimmer gemessen wurde.

Arseniate. Kupferschaum. G. Tschermak (1) giebt eine Notiz über Kupferschaum und andere Mineralien aur der Nähe von Reichenau, Nieder-Oesterreich.

Kobaltblüthe. A. Brezina (2) bestätigte durch zahlreiche Messungen die von G. vom Rath (3) ausgesprochene Vermuthung, dafs die Abweichung zwischen den Winkeln des Vivianits und der Kobaltblüthe auf ungenauer Kenntnifs der letzteren beruhe. Er leitet das Achsenverhältnifs a : b : c = 0·75 : 1 : 0·70; ac = 100° ab, wenig von den durch vom Rath für Vivianit gefundenen Zahlen verschieden.

Zeunerit. Unter dem Namen Zeunerit beschreibt A. Weisbach (4) ein Mineral von der Grube „Weifser Hirsch" zu Neustädtel bei Schneeberg, das morphologisch und physikalisch (mit Ausnahme des geringeren spec. Gew.) mit dem Kupferuranglimmer identisch ist, aber Arsensäure anstatt der Phosphorsäure enthält. Trotz der Uebereinstimmung der Krystallform liegen keine isomorphen Species vor, denn die von C. Winkler angestellte Analyse führt zur Formel 3 CuO, 6 U_2O_3, 2 AsO_5, 24 HO, während der Kupferuranglimmer nach CuO, 2 U_2O_3, PO_5, 8 HO oder 3 CuO, 6 U_2O_3, 3 PO_5, 24 HO zusammengesetzt ist (5).

U_2O_3	CuO	AsO_5	HO	Fe_2O_3	CaO	Summe	Spec. Gew.
55·6	8·7	15·1	14·5	5·2	1·2	100·3	3·2.

Nach einer qualitativen Analyse Gintl's beschreibt G. C. Laube (6) dasselbe Mineral von der Geisterhalde zu

(1) Min. Mitth. 1872, 363. — (2) Min. Mitth. 1872, 19; Jahrb. Min. 1872, 527. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1869, 1232. — (4) Jahrb. Min. 1871, 869; 1872, 206. — (5) In einer späteren Mittheilung (aus dem Freiberger Jahrbuch in Jahrb. Min. 1873, 314) wird die Formel der Kupferuranglimmerformel *vollkommen analog* angegeben, gleichzeitig das spec. Gew. zu 3·53 bei 9° bestimmt. — (6) Lotos 22, 210; Jahrb. Min. 1873, 191.

Joachimsthal. — A. Schrauf(1) stellte Messungen an Zeuneritkrystallen an, bewies das Vorhandensein des quadratischen Systems durch optische Untersuchung, beobachtete 0 P, 2 P∞ und 4 P∞ und bestimmte das Achsenverhältnifs : Hauptachse : Nebenachsen = 1·250 : 1. Die Winkel sind den entsprechenden am Kupferuranglimmer äufserst nahwerthig.

Als zugleich mit Zeunerit vorkommend beschreibt A. Weisbach (2) eine Reihe von wasserhaltigen Arseniaten, deren Formeln wir aus verschiedenen Abhandlungen zusammenstellen. Die chemische Untersuchung wurde von C. Winkler ausgeführt. Trögerit u. s. w.

Trögerit $3\,U_2O_3$, $AsO_5 + 12\,HO$. Spec. Gew. = 3·23 (3).
Walpurgin $5\,Bi_2O_3$, $3\,U_2O_3$, $2\,AsO_5 + 10\,HO$. Spec. Gew. = 5·64.
Uranospinit CaO, $2\,U_2O_3$, $AsO_5 + 8\,HO$. Spec. Gew. = 3·45.
Rhagit $5\,Bi_2O_3$, $2\,AsO_5 + 8\,HO$. Spec. Gew. = 6·82.

Aufserdem kommt noch Uranosphärit (4) und ein Uransilicat (5) vor. Die direct durch die Analyse gefundene Zusammensetzung wird nur für Rhagit gegeben, für die übrigen Species lediglich die Uebereinstimmung der analytisch gefundenen mit den aus der Formel berechneten constatirt. Der Rhagit enthält :

Bi_2O_3	AsO_5	HO	Fe_2O_3 Al_2O_3	CoO	CaO	X [1])	Summe
72·8	14·2	4·6	1·6	1·5	0·5	3·3	98·5.

[1]) Bergart.

Walpurgin und *Trögerit* sind monoklin, in ihren Winkelwerthen, wie die krystallographischen Untersuchungen A. Schrauf's (6) zeigen, dem Gypse sehr nahe stehend. *Uranospinit* ist nach Weisbach optisch zweiachsig ; seine

(1) Min. Mitth. 1872, 181. — (2) Jahrb. Min. 1871, 869; aus Freiberger Jahrbuch in Jahrb. Min. 1873, 314; Separatabdruck ohne Angabe der Zeitschrift. — (3) In der vorläufigen Mittheilung im Jahrb. Min. 1871, 869 war eine etwas abweichende Formel angegeben. — (4) Vgl. diesen Jahresber. S. 1099. — (5) Vgl. diesen Jahresber. S. 1122. — (6) Min. Mitth. 1872, 181.

Trögerit u. s. w. Formen gehören dem rhombischen System an und er stellt demnach das dem Kalkuranglimmer entsprechende Arseniat dar. *Rhagit* tritt in halb- und vollkugeligen Gestalten, theilweise zu Trauben gruppirt, auf. — N. Story-Maskelyne und Flight (1) analysirten ein Mineralgemenge, das sich mit Brauneisenstein und Quarz in Redruth, Cornwall, vorfindet und mikroskopische Krystalle von Kupferuranglimmer enthält. Berechnet man dieser Beobachtung entsprechend das Kupfer der folgenden Analyse als Uranglimmer, so ist der Rest möglicherweise auf Trögerit und Walpurgin zu beziehen.

CuO	Bi_2O_3	PbO	U_2O_3	CaO	PO_5	AsO_5	SO_3	HO [1])	HO [2])	Summe
4·058	2·556	2·101	62·496	2·412	14·040	1·181	0·952	0·215	10·377	100·388

[1]) Bei 100°. — [2]) Ueber 100°.

Carbonate. Aragonit. A. Schrauf (2) beschreibt den Aragonit von Sasbach, Kaiserstuhlgebirge, krystallographisch.

Kalkspath. M. Websky (3) schildert den Kalkspath aus den Drusenräumen des Granits von Striegau in Schlesien. Eine Varietät umhüllt im Tieferen des Steinbruchs von Gräben die sonst frei auskrystallisirten Axinite u. s. w. (4). Sie ist hellgelb, phosphorescirt bei gelinder Erhitzung mit hochgelbem Lichte und ist fast reines Kalkcarbonat mit äufserst geringen Spuren von Fe und Mn. Zwischen diesem Kalkspathe und den aus Quarz und Orthoklas gebildeten Drusenwandungen liegt eine anscheinend erdige Masse mit zerbrochenen Epidotkrystallen und Desmin, aus welcher sich weifse Kalkspathkrystalle erheben. Dieselben lassen Formen erkennen, welche vermuthlich auf die Symbole + R 17 — 7/5 R — 7/5 R 9/7 zu beziehen sind. Die Analyse ergab :

$CaCO_3$	$FeCO_3$	$MnCO_3$	Summe	Spec. Gew.
99·35	0·36	0·31	100·02	2·809.

(1) Chem. Soc. J. [2] 10, 1054. — (2) Wien. Acad. Ber. (1. Abth.) 65, 250; Instit. 1872, 272. — (3) Min. Mitth. 1872, 63; Jahrb. Min. 1872, 648. — (4) Vgl. vorliegenden Jahresber. S. 1126.

Die erdige Masse, aus der diese Krystalle emporsteigen, ergiebt sich bei näherer Prüfung als ein Gemenge von Kalkspathkörnern und einer aus Apophyllit hervorgegangenen pseudomorphen Substanz von schwankender Zusammensetzung, wie die äufserst wechselnden Werthe der folgenden Analysen zeigen, die nach Auszug des Gemenges mit Essigsäure angestellt wurden: Kalkspath.

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	Mn_2O_3	CaO	X [1]	Summe
39·31	14·55	19·58	2·78	17·59	6·19	100
48·51	6·74	17·90	1·33	13·92	11.98	100·33.

[1]) Glühverlust.

Nach A. Frenzel (1) ist die färbende Substanz eines schwarzen Kalkspaths von Schneeberg stark Thallium haltiger Strahlkies (Hepatopyrit). — M. Bauer (2) beschreibt einen *hemimorphen* Kalkspathkrystall von Andreasberg. Derselbe ist an dem einen Ende nur durch 0 P, am andern aufser 0 P durch ein Rhomboëder und Scalenoëder begrenzt. Pyroelektricität liefs sich bei einer Erhitzung bis 150° nicht nachweisen. — F. v. Kobell (3) bespricht krystallographische Abnormitäten an Kalkspathkrystallen.

Für die von W. T. Roepper (4) analysirte Mittelspecies zwischen Kalkspath und Manganspath schlägt A. Kenngott (5) den Namen Roepperit vor. Roepperit.

In einer Arbeit F. v. Hauer's (6) über „die Eisensteinlagerstätten der Steyerischen Eisenindustriegesellschaft bei Eisenerz“ sind folgende von A. Patera ausgeführte Eisenspathanalysen enthalten: Eisenspath.

1. Grubenfeld Embla, innere Zone; 2. Grubenfeld Midgard, innere Zone, theilweise in Brauneisen verwandelt; 3. Grubenfeld Barri, äufsere Zone; 4. Weifsenbach, äufsere Zone; 5. Grubenfeld Gefion, äufsere Zone. — Alle Erze erwiesen sich frei von PO_5 und S.

(1) Jahrb. Min. 1872, 517. — (2) Württemb. Jahresh. 28, 258; Zeitschr. geol. Ges. 24, 397; Jahrb. Min. 1873, 190. — (3) Abhandlungen d. k. bayer. Acad. d. Wiss., 2. Classe, 11, 1. Abth., 210. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1870, 1325. — (5) Jahrb. Min. 1872, 188. — (6) Jahrb. geol. Reichsanst. 22, 31; vgl. diesen Jahresber. S. 1100.

	SiO_2	C	FeO	CO_2 [1]	$MnCO_3$	$CaCO_3$	$MgCO_3$	HO	Summe
1.	2·80	—	54·91	34·51	1·60	3·50	3·95	—	101·27
2.	10·40	1·25	34·47	20·06	0·70	25·12	1·20	6·12	99·32
3.	12·48	—	47·75	30·01	0·99	1·80	5·15	—	98·18
4.	8·50	—	58·16	33·46	0·48	2·20	2·50	—	100·30
5.	11·62	—	51·35	32·32	Spur	1·50	3·79	—	100·58.

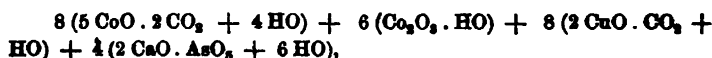
[1] Berechnet.

Winklerit.

Winklerit nennt A. Breithaupt (1) ein amorphes, bläulich- bis sammetschwarzes Mineral von Oria bei Motril in der Sierra Alhamilla, Spanien, das sich auch am Rothenberg bei Saalfeld vorfindet. Härte = 3. Spec. Gew. = 3·432. Eine von C. Winkler ausgeführte Analyse ergab die Werthe unter A. neben spektroskopisch nachweisbarem KO und NaO. Zieht man Fe_2O_3 und SiO_2 als Beimengungen ab und rechnet NiO zu CoO um, so resultirt B., Werthe, welche Winkler auf die Formel :


$40\,CoO,\ 16\,CuO,\ 6\,Co_2O_3,\ 8\,CaO,\ 4\,AsO_5,\ 24\,CO_2,\ 70\,HO$ (C.)

bezieht. Gruppirt man diese Werthe, wie folgt :


$8\,(5\,CoO\,.\,2\,CO_2 + 4\,HO) + 6\,(Co_2O_3\,.\,HO) + 8\,(2\,CuO\,.\,CO_2 + HO) + 4\,(2\,CaO\,.\,AsO_5 + 6\,HO)$,

so kann man das Ganze als ein inniges Gemenge von Malachit, Pharmakolith, Kobaltoxydhydrat und Kobaltcarbonat betrachten. Entstanden dürfte das Mineral durch Einwirkung Kohlensäure enthaltender Kalkwässer auf Kobaltblüthe bei gleichzeitiger Anwesenheit von Malachit sein.

	CoO	NiO	CuO	Co_2O_3	Fe_2O_3	CaO	AsO_5	CO_2	SiO_2	HO	Summe
A. gef.	28·91	2·58	13·21	10·34	3·05	5·35	10·29	10·37	2·64	14·08	100·82
B. corr.	33·10	—	13·89	10·86	—	5·62	10·83	10·90	—	14·80	100
C. ber.	33·77	—	14·11	11·20	—	4·97	10·22	11·73	—	14·00	100.

Borate. Boracit.

G. Tschermak (2) untersuchte die makroskopischen Boracitkrystalle von Stafsfurt (3) näher und wies nach, dafs sie ein Aggregat optisch-zweiachsiger Blättchen und Fasern, identisch mit O. Volger's Parasit (4), darstellen.

(1) Jahrb. Min. 1872, 816. — (2) Min. Mitth. 1872, 59. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1871, 1178. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1854, 158.

An Krystallen desselben Fundorts beobachtete A. Schrauf (1) $\infty O 3$ und ein $\frac{m O}{2}$, vielleicht $\frac{5/2 O}{2}$.

H. Vohl (2) analysirte einen ostindischen Tinkal (Pounxa). Die ziemlich gut ausgebildeten, oberflächig verwitterten and bestaubten Krystalle waren frei von dem sonst gewöhnlichen Gehalt an fettiger Substanz und enthielten aufser Spuren von MnO und CO_2: Tinkal.

BO_3	NaO	SiO_3	SO_3	Cl	Fe_2O_3	Al_2O_3
36·8881	16·4771	0·0545	0·2201	0·1681	0·0068	0·0013

CaO	MgO	KO	HO	X [1])	Summe
0·2415	0·1917	0·0132	44·6451	0·7775	99·6850.

1) Sand und unlöslicher Rückstand.

Thiercelin (3) publicirt Analysen des Hydroborocalcits aus der Provinz Tarapaca, Peru, wo sich das Mineral in einem ausgetrockneten frühern Flufsbette in innigem Gemenge mit Glauberit und Kochsalz vorfindet. Indem Er auf diese die übrigen durch die Analyse gefundenen Stoffe bezieht, giebt Er dem Mineral selbst die Formel $CaO, 2 BO_3 + 8 HO$, während Hayes (4) blofs 6 HO angenommen hatte. Die Analysen 1 und 2 beziehen sich auf gewöhnliches, 3 auf möglichst ausgesuchtes Material, 4 giebt die Werthe der Thiercelin'schen Formel. Die Abwesenheit von KO und H_3N wurde ausdrücklich constatirt. Hydroborocalcit.

	HO	BO_3	SO_3	CaO	NaO	X [1])	Al_2O_3 Fe_2O_3	NaCl	Summe
1. gef.	20·15	16·42	21·56	15·15	7·75	10·42	4·81	4·00	99·76
2. gef.	28·74	17·67	17·80	13·29	6·39	8·37	5·10	1·95	99·81
3. gef.	28·78	25·40	18·00	17·36	6·97	0·14	—	3·57	100·22
4. ber.	42·35	41·18	—	16·47	—	—	—	—	100.

1) Unlöslich, SiO_3.

Der im Kalktuff von Homburg a. M. auftretende Salpeter ist nach den von F. Nies und E. Prior (5) unter- Nitrate. Kalisalpeter.

(1) Min. Mitth. 1872, 114. — (2) Dingl. pol. J. 199, 498; N. Jahrb. Pharm. 35, 333; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. 21, 259. — (3) Bull. soc. chim. [2] 17, 387; Pharm. J. Trans. [3] 3, 484. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1849, 729; f. 1854, 867. — (5) A. Hilger und

nommenen Analysen ein vollkommen reiner Kalisalpeter, der selbst spektralanalytisch untersucht kein Ca zeigt. Qualitative Untersuchungen einer Reihe von Kalktuffen zeigen die grofse Verbreitung eines kleinen Gehalts von Kalisalpeter in diesen Gesteinen.

Wasserfreie Sulfate. Schwerspath. R. Helmhacker (1) beschreibt äufserst flächenreiche Krystalle von Schwerspath aus untersilurischen Rotheisensteinlagerstätten Böhmens.

Cölestin. A. Arzruni (2) untersuchte Cölestine krystallographisch und chemisch und wies nach, einmal, dafs nicht, wie man gewöhnlich annimmt (3), *Baryum*-Sulfat, sondern *Calcium*-Sulfat den Cölestinen isomorph beigemengt ist; ferner dafs die Winkeldifferenz *nicht* eine einfache Function der Menge beigemengten Calciums ist.

1. Eriesee; 2. Rüdersdorf; 3. Sicilien; 4. Bristol; 5. Wadi-el-Tih bei Mokkatam, Aegypten; 6. Pschow.

	Achsenverhältnifs	SO_4	Sr	Ca	Summe
1.	0·76964 : 1 : 1·25506	52·770	46·926	0·157	99·853
2.	0·77895 : 1 : 1·27530	52·685	46·715	0·239	99·639
3.	0·78035 : 1 : 1·28236	52·542	46·842	0·472	99·856
4.	0·78165 : 1 : 1·28468	52·609	47·206	0·071	99·886
5.	0·78244 : 1 : 1·28415	52·566	47·230	0·269	100·065
6.	0·78750 : 1 : 1·28300	52·343	47·426	0·247	100·016.

Derselbe (4) liefert krystallographische Details über den Cölestin von Rüdersdorf und Mokkatam (Wadi-el-Tih), Aegypten (5). Beigefügt ist die eben citirte und eine ältere, von Jenzsch (6) herrührende Analyse des ägyptischen Cölestins. Die letztere sei ebenfalls reproducirt:

SO_4	Sr	Ca	X [1]	Summe
52·64	46·97	0·49	0·04	100·14.

[1]) Glühverlust.

F. Nies, Mittheilungen aus dem chem. Laboratorium u. s. w. Würzburg, 72; Jahrb. Min. 1873, 551. — (1) Min. Mitth. 1872, 71; Jahrb. Min. 1872, 876. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 1048; Zeitschr. geol. Ges. 24, 484; Jahrb. Min. 1873, 185. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1869, 1238. — (4) Zeitschr. geol. Ges. 24, 477; Jahrb. Min. 1873, 184. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1869, 1239. — (6) Aus O. Fraas, Aus dem Orient. Stuttgart 1867 in Zeitschr. geol. Ges. 24, 483.

Glaubersalzefflorescenzen auf zersetztem Glimmerschiefer beschreibt T. D. Rand (1) von Gray's Ferry an der Philadelphia-Baltimoreeisenbahn. Wasserhaltige Sulfate. Glaubersalz.

A. Brezina (2) giebt eine Uebersicht der am Gyps bekannten Flächen. Als neu beschreibt Er an einem Krystall von Kalinka, Ungarn, $\infty P3$ und $\infty P^3/_2$. Gyps.

A. Aé (3) beschreibt Bittersalz im innigen Gemenge mit Gyps und den entsprechenden Chloriden als eine häufige, für Salpeter gehaltene Efflorescenz im Zwickauer Kohlenreviere. — F. Nies (4) untersuchte einen angeblichen Zinkvitriol (5) von Herrngrund und bestimmte ihn als kobalthaltiges Bittersalz. Der Arbeit beigefügt ist eine Discussion der zu den Vitriolen gehörigen Mineralien auf Grund der vorhandenen Analysen. Bittersalz.

SO_3	MgO	CoO	MnO	CuO	FeO	HO[1])	HO[2])	Summe
32·56[3])	15·57	0·44[3])	0·42[3])	0·48	Spur	42·83	7·70	100.

[1]) Bei 150°. [2]) Bei höherer Temperatur, aus der Differenz bestimmt. [3]) Mittel aus zwei Bestimmungen.

Es entsprechen diese Werthe folgender Zusammensetzung:

$MgSO_4$	$CoSO_4$	$MnSO_4$	$CuSO_4$	HO	Summe
46·71	0·90	0·89	0·96	50·54	100.

Nach Scacchi (6) lieferte die Vesuveruption vom April 1872 Cupromagnesit $(CuO, MgO)SO_3 + 7HO$. Cupromagnesit.

G. Tschermak (7) verwahrt sich gegen die Verwendung des Namens „Blödit" (8) für das Staſsfurter Salz und suchte die Identität desselben mit Seinem Simonyit (9) Blödit (Simonyit).

(1) Aus Proc. Acad. Nat. Science of Philadelphia in Sill. Am. J. [3] 4, 72. — (2) Min. Mitth. 1872, 17; Jahrb. Min. 1872, 527. — (3) Arch. Pharm. [3] 1, 425. — (4) A. Hilger und F. Nies, Mitth. aus dem chem. Laboratorium u. s. w. Würzburg, 47; Jahrb. Min. 1873, 318. — (5) Der Verfasser macht darauf aufmerksam, daſs die s. g. Kobalt- und Zinkvitriole der von Zipser stammenden Suiten, wie sie wohl an jeder Universität vertreten sind, *sämmtlich Bittersalz* sind. — (6) Nach einer von J. Roth in Zeitschr. geol. Ges. 24, 506 mitgetheilten Notiz. (7) Min. Mitth. 1872, 58. — (8) Vgl. Jahresber. f. 1871, 1181. — (9) Vgl. Jahresber. f. 1869, 1241.

zu beweisen. — Die Messungen, welche A. Brezina (1) an Krystallen desselben Minerals anstellte, führen auf das Achsenverhältnifs 1·3417 : 1 : 0·6772, ac = 78°31′, Zahlen, welche den von Groth, Hintze und vom Rath gefundenen (2) sehr nahe kommen.

Syngenit (Kalussit).

V. v. Zepharovich (3) beschreibt unter dem Namen *Syngenit,* J. Rumpf (4) als *Kalussit* Mineralien von Kalusz, welche, nachdem die von J. Rumpf behauptete monokline Natur des Kaluszits durch die Untersuchungen Tschermak's (5) hinfällig geworden ist, als identisch unter Kassirung des Namens Kaluszit zu bezeichnen sind. Beide sind rhombisch und mit den Krystallformen des künstlichen Salzes KO, SO_3 . CaO, SO_3 + HO isomorph. Die Analysen des Syngenits (Nr. 5) wurden von O. Völker (6), die des Kaluszits (Nr. 1 bis 4) von F. Ullik (7) ausgeführt. Sie sind unten mit den Werthen der Formel KO, SO_3 . CaO,SO_3 + HO (Nr. 6) verglichen.

	CaO	KO	MgO	NaCl	SO_3	HO	Spec. Gew.
1. (gef.)	17·14	28·57	—	—	n. best.	5·50	2·53 bis 2·55
2. (gef.)	17·09	28·58	—	—	48·63	5·46	—
3. (gef.)	16·67	28·40	—	1·42	48·38	5·46	—
4. (gef.)	16·62	28·72	—	—	48·35	5·45	—
5. (gef.)	16·97	28·03	0·46	—	49·04	5·81	2·25
6. (ber.)	17·06	28·70	—	—	48·75	5·48	—

Vorgreifend sei erwähnt, dafs durch spätere Untersuchungen V. v. Zepharovich's (8) Rumpf's Annahme eines *monoklinen* Krystallsystems sich als *richtig* herausstellte. Es bleibt aber dabei die Identität mit dem künstlichen Präparat bestehen, denn auch dieses wurde durch die optische

(1) Min. Mitth. 1872, 20. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1871, 1181. — (3) Lotos 22, 137, wobei die Correcturen auf S. 213 zu vergleichen sind; Arch. Pharm. [3] 2, 350; Jahrb. Min. 1872, 536. — (4) Min. Mitth. 1872, 120; Lotos 22, 211. — (5) Min. Mitth. 1872, 197; Lotos 22, 211. — (6) Lotos 22, 211; Jahrb. Min. 1873, 88. — (7) Min. Mitth. 1872, 120; Lotos 22, 211. — (8) Aus Wien. Acad. Ber. in Jahrb. Min. 1873, 638.

Untersuchung als *monoklin* erkannt. Die Achsenelemente für Syngenit (Kaluszit) sind :

	nach Rumpf	nach Zepharovich
a : b : c	1·3801 : 1 : 0·8667	1·3699 : 1 : 0·8738
ac	76°9′	76°0′.

Der Formentypus erinnert stark an Gyps, mit welchem das neue Mineral auch den Löslichkeitsgrad (in 400 Theilen Wasser) theilt. Das spec. Gew. wurde (abweichend von Rumpf) zu 2·603 bei 17·5° bestimmt.

H. Laspeyres (1) berichtet, daſs der bisher nur von wenigen Fundorten der Haller Gegend bekannte Aluminit nichts weniger als selten, vielmehr in gewissen mitteloligocänen Sanden so häufig ist, daſs man dieselben geradezu als „Aluminitsande" bezeichnen kann. Wo der kohlige, etwas kiesige Sand, der Eisenkies und Kaolin enthält, mit den Atmosphärilien in Berührung kommt, ist die Bedingung der Aluminitbildung gegeben, die ganz besonders reichlich am Götscheberg bei Morl auftritt. Aluminit.

S. de Luca (2) publicirt eine quantitative Analyse des bereits früher von Ihm (3) beschriebenen Alauns, der sich beim Verdampfen der Solfatarenwässer von Puzzuoli bildet. Das Material war das Product einer jahrelangen langsamen Verdunstung und zeigte die Krystallformen des Alauns. Spec. Gew. 1·774 bei 17°. Alaun.

SO_3	Al_2O_3	NH_4O	FeO	Fe_2O_3	CaO	MgO	KO	HO	X[1])	Summe
36·74	6·70	10·82	0·97	1·10	0·65	0·30	0·17	40·98	1·57	100.

[1]) NaO, Mn und Verlust.

In der Mutterlauge sind die nämlichen Stoffe enthalten, neben viel SiO_2, wenig organischer Substanz und Spuren von Cl.

P. T. Cleve (4) nennt ein in gelben Knollen von strahliger Structur auftretendes Mineral von den west- Bartholomit.

(1) Zeitschr. geol. Ges. 24, 306; Jahrb. Min. 1872, 951. — (2) Compt. rend. 74, 128. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1870, 1389. — (4) Sill. Am. J. [3] 4, 286.

indischen Inseln Bartholomit und bezieht es nach Abzug der Verunreinigungen auf die Formel $2(NaO, SO_3) + Fe_2O_3, 2SO_3 + 2HO$, der die Werthe unter B. entsprechen.

	SO_3	Fe_2O_3	MgO	NaO	HO	NaCl	X[1])	Summe
A.	44·75	22·71	0·63	17·08	8·08	2·88	3·56	99·69
B.	50·00	25·00	—	19·38	5·62	—	—	100.

[1]) Unlöslicher Rückstand.

Fluoride. Flufsspath. Flufsspath von Kapnik, Ungarn, beschreibt R. Helmhacker (1).

Chloride. Steinsalz. F. v. Kobell (2) bildet Steinsalzkrystalle der Combination ∞O∞ . ∞O2 von eigenthümlichem rhomboëdrischem Typus ab. — E. Nicholson (3) beschreibt die Gewinnung von Chlornatrium aus dem Boden von Bellary, Indien. Die aufgehäufelte Erde wird ausgelaugt und der Salzgehalt durch Verdunstung an der Luft gewonnen. Das Product ist nach seiner Zusammensetzung ein sehr verschiedenes: reine Soolen wechseln mit sehr unreinen. Die Analyse des Salzes einer der letztern ergab:

NaCl	$NaSO_4$	$MgSO_4$	$MgNO_6$	$MgCO_3$	$CaCO_3$	X[1])	Summe
44·50	49·30	4·93	0·24	0·35	0·70	0·45	100·47.

[1]) Sand.

Salmiak u. s. w. Von Scacchi (4) wurden bei dem Ausbruch des Vesuvs im April 1872 folgende Chloride beobachtet: *Erythrosiderit* $(2KCl + Fe_2Cl_3 + 2HO)$ in rhombischen Krystallen in Bomben; (?) *Kremersit* $(NH_4Cl + KCl + Fe_2Cl_3 + 3HO)$ auf Schlackenlava; *Chlorocalcit* (58·76 Proc. CaCl neben K, Na und Mn), ∞O∞, mitunter daneben O und ∞O; *Salmiak* reichlichst, ∞O∞, O, ∞O, 2O2 und $3O^3/_2$, gelb gefärbt durch Fe_2Cl_3 oder durch $Fe_2Cl_3 + Fe_2O_3$. — Das letzte Chlorid, oft durch Schwefel gelb gefärbt, beschreibt als Sublimationsproduct in Brand gerathener

(1) Min. Mitth. 1872, 76. — (2) Abhandlungen d. k. bayer. Acad. d. Wiss., 2. Classe, **11**, 1. Abth., 209. — (3) Chem. News **26**, 197. (4) Nach Rendiconto d. R. Accad. d. scienze fisiche u. s. w. im Ausz. mitgetheilt von J. Roth in Zeitschr. geol. Ges. **24**, 505.

Kohlenhalden A. Aé (1) vom Brückenbergschachte bei Zwickau.

Nantokit.

A. Breithaupt (2) publicirt Näheres über das von Ihm schon früher (3) als Nantokit bezeichnete Mineral von Nantoko, Chile. Dasselbe kommt derb oder eingesprengt mit Rothkupfererz, Kupfer und Eisenglanz in einem stark zersetzten Gesteine vor und ist nach ∞O∞ spaltbar. Es besitzt Diamantglanz, ist weifs bis wasserhell, selten etwas grau. Härte = 2 bis 2·5. Spec. Gew. 3·930. Mehrfache, von A. Herrmann und Sieveking ausgeführte Analysen führten übereinstimmend zur Formel Cu_2Cl. Der Nantokit wandelt sich sehr leicht in Atakamit um, wie er auch an seiner Fundstelle nur in den tiefsten Teufen bricht, während die oberen Atakamit führen. Ein Stückchen, von dem die Zersetzungsrinde abgetrennt worden war, enthielt im Innern 73·14 Proc. Cu und 20·25 Cl (Summe : 93·39), einer Zusammensetzung von 56·42 Cu_2Cl und 45·32 CuO (Summe : 101·74) entsprechend.

Bordosit.

E. Bertrand (4) beschreibt ein Mineralgemenge von Los Bordos, Chile, das am Licht seine ursprünglich gelbe oder rothe Farbe schnell in Schwarz verwandelt, mit Chlorsilber bricht und innig mit einem an Quecksilber reichen Amalgam gemengt ist. Die mit sehr wenig Substanz ausgeführte Analyse ergab :

AgCl	Hg_2Cl	HgO	Summe
31·23	45·53	22·70	99·46.

Bertrand betrachtet die Substanz als ein Gemenge eines Chlorids der Zusammensetzung AgCl + Hg_2Cl, das Er *Bordosit* nennt, und eines Oxyds, HgO, dem Er den Namen *Hydrargyrit* giebt.

C. Klein (5) bestätigte durch Messungen an Krystallen Bleihornerz.

(1) Arch. Pharm. [3] 1, 425. — (2) Jahrb. Min. 1872, 814. — (3) Berg. Hütt. Ztg. 27, 3. — (4) Ann. min. [7] 1, 412; Jahrb. Min. 1872, 877. — (5) Jahrb. Min. 1872, 514.

von Gibbas und Monteponi, Sardinien, die von Kokscharow für Bleihornerz angegebenen Winkel.

Percylit. N. Story-Maskelyne und Flight (1) beschreiben den bisher nur aus Mexico bekannten Percylit aus Südafrika. Das Mineral findet sich in innigem Gemenge mit Bleivitriol, Weifsbleierz und Chlorsilber (wonach auch die Resultate der Analyse zu berichtigen sind) meist derb, selten krystallisirt. Einmal glauben die Analytiker ∞O beobachtet zu haben.

$PbSO_4$	Ag	Pb	Cu	Cl	CO_2	HO	O	Summe
22·979	8·979	37·640	8·782	12·868	1·394	2·871	n. best.	96·012.

Organoïde. Krantzit. H. Spirgatis (2) wiederholte Analysen des sogenannten unreifen Bernsteins und des Krantzits (3), welche die von Ihm schon früher behauptete Identität beider Körper bestätigten. Entgegen den Beobachtungen Bergemann's (4) fand Er, dafs Krantzit nicht schon bei 288°, sondern ebenso wie der fragliche Bernstein erst über 300° schmelze. Die Schwankungen der Analysenwerthe zeigen den Mangel an Homogenität des Materials. An Asche ergab der Bernstein 0 bis 0·33; der Krantzit erwies sich aschenfrei. Die Analysen 1 bis 3 beziehen sich auf sog. Bernstein (spec. Gew. = 0·9344 bis 1·0244), 4 bis 6 auf Krantzit (spec. Gew. = 0·9822 bis 0·9845) :

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
C	86·02	77·89	78·87	80·07	78·48	79·27
H	10·93	10·13	10·15	10·11	10·11	10·26.

Pyropissit. E. Stöhr (5) beschreibt Pyropissit aus den Lignitablagerungen des obern Arnothales. Derselbe tritt stellenweise so häufig auf, dafs er gesammelt und als Seife benutzt wird, ist jedoch weniger rein als der thüringische. Einer Analyse H. Schiff's zu Folge besteht er aus

(1) Chem. Soc. J. [2] 10, 1051. — (2) Pogg. Ann. 146, 303; N. Rep. Pharm. 21, 449. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1871, 1188. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1859, 820. — (5) Im Ausz. Jahrb. Min. 1872, 745.

73·2 Proc. C, 9·2 Proc. H und 17·7 Proc. O, der Formel $C_{12}H_{18}O_2$ entsprechend.

J. W. Mallet (1) fand den bisher nur fossil nachgewiesenen Fichtelit zwischen den Jahresringen einer lebenden Pinus australis. Unter B. sind des Vergleichs halber die Werthe beigesetzt, welche Bromeis für den Fichtelit von Redwitz fand : Fichtelit.

	C	H	Summe	Schmelzpunkt
A.	87·82	11·91	99·73	45°
B.	88·9	11·1	100	46°.

J. R. Jackson (2) beschreibt namentlich nach australischen Quellen die Coorongit genannte Substanz, über deren Abstammung und nähere Natur die Meinungen noch getheilt sind. Es ist ein kautschukartiger Körper, etwas elastisch, ohne Geruch brennend, und findet sich bis zu Fufsmächtigkeit auf einem sandigen, Coorong genannten Territorium Südaustraliens. Die von A. J. Bernays ausgeführte Analyse ergab : Coorongit.

HO	C[1])	H	X[2])	C[3])	O	Summe	Spec. Gew.
0·4682	64·7300	11·6300	1·7900	1·0050	20·3768	100	0·982 b. 0·990
n. best.	64·29	11·23	nicht bestimmt				

1) Als Kohlenwasserstoff. 2) Asche. 3) Nicht flüchtig.

Mit dem Namen Mikrosommit belegt Scacchi nach einer Notiz J. Roth's (3) ein Sublimationsproduct in Bomben des Vesuvausbruchs vom April 1872. Es sind weifse, büschelig-strahlig angeordnete Kryställchen, deren Form auf Nephelin hinweist, die aber Chlor (ca. 6 Proc.) und in gleicher Menge Schwefelsäure neben SiO_2, Al_2O_3, CaO, KO und NaO enthalten. Unbekannte Mineralien. Mikrosommit.

H. Tamm (4) untersuchte ein Mineral unbekannten Fundorts, für welches W. Crookes den Namen Tammit vorschlägt.

(1) Aus Proc. Brit. Assoc in Sill. Am. J. [3] 4, 419. — (2) Pharm. J. Trans. [3] 3, 763 u. 785. — (3) Zeitschr. geol. Ges. 24, 497 u. 506. — (4) Chem. News 26, 13.

W	Fe	Mn	X[1])	Summe	Spec. Gew.
88·05	5·60	0·15	6·20	100	12·5.

[1]) Unbestimmte Substanz.

Die „unbestimmte Substanz" soll weder O, noch S, noch As sein. Von den Vermuthungen des Analytikers hinsichtlich der Natur derselben Act zu nehmen, haben wir keine Veranlassung.

Pseudomorphosen. F. Sandberger (1) beschreibt Paramorphosen von *Kalkspath* nach *Aragonit* aus dem Drusendolomite der Lettenkohle von Ebenhausen bei Kissingen, mitunter noch mit unveränderten Aragonitkernen. An anderen Stellen Unterfrankens zeigt das Vorkommen im gleichen geologischen Niveau eine Auskleidung der Drusen mit kleinstrahligem Kalkspath, darüber spiefsige Aragonite der Combination 9P . 9P̆∞ . P̆∞, meist in fortgesetzter Zwillingsverwachsung, und selten eine jüngere Kalkspathgeneration. Beide, Kalkspath sowohl, als Aragonit, sind sehr rein; ersterer enthält nur wenig Mg und Fe, letzterer blofs Mg, kein Sr. Das spec. Gew. des Kalkspaths ist = 2·73, das des Aragonits = 2·95, Zahlen, welche sich für beide Mineralien auch in dem Paramorphosenvorkommen wiederholen.

G. C. Laube (2) untersuchte eine vollkommene Verdrängungspseudomorphose von *Eisenkies* nach *Bleiglanz*. Bedeckt war dieselbe mit einer gelblichweifsen Rinde bis zu 2 mm Dicke, die Laube nach der von Gintl veranstalteten Analyse als ein Gemenge von Bleivitriol, Gibbsit und Copiapit oder Misy deutet. Das Gemenge enthielt neben Spuren von As :

SO_3	PO_5	SiO_2	Fe_2O_3 Al_2O_3	PbO	HO	Summe
20·122	7·769	0·384	19·727	41·899	10·287	100·188.

Gleichfalls nach G. C. Laube (3) treten auf den Rotheisensteingängen der „Rothen Sudel" bei Orpus (böhmisches

(1) Münchn. Acad. Ber. 1872, 9; Jahrb. Min. 1872, 529. — (2) Lotos 1872, 19; Jahrb. Min. 1872, 428. — (3) Lotos **22**, 209; Jahrb. Min. 1873, 91.

Pseudomorphosen.

Erzgebirge) Mandeln von lockerem Dolomit mit einer dünnen Glaskopfrinde auf, die in günstigen Fällen ∞O . O zeigen. Laube betrachtet sie als Umhüllungspseudomorphosen von *Rotheisenerz* nach *Granat*, aus denen der Granat hinweggeführt wurde, während der Dolomit den Hohlraum ausfüllte.

T. D. Rand (1) beschreibt *Serpentin* in der Form der *Staurolith*kreuze aus einem Specksteinlager von Mill Creek bei Philadelphia.

A. Helland (2) fand *Speckstein* in Formen des *Augits* bei Nordre Olafsby, Snarum, mit Apatit und Rutil kleine Gänge im Urgebirge bildend. Es lassen sich zwei Stadien der Umwandlung beobachten, im ersten (A.) ist noch Spaltbarkeit vorhanden, die Farbe ist grünlich-schwarz; im zweiten (B.) haben die grauen Pseudomorphosen die Spaltbarkeit verloren. Oft treten beide Stadien an einem Krystalle auf, im Kern das der geringeren Umwandelung.

	SiO_2	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	HO	Summe	Spec. Gew.
A.	58·96	1·33	4·48	1·43	29·72	4·98	100·90	2·737
B.	59·33	1·22	2·62	0·72	30·89	5·89	100·67	2·786

J. Niedzwiedzki (3) beschreibt das Fragment eines *Granat*-Rhombendodekaëders von der Saualpe, Kärnthen, welches sich in *Chlorit* umwandelt. Beide Mineralien sind reich an mikroskopisch kleinen Beimengungen von Magneteisen, das auf Eisengehalt und specifisches Gewicht der betreffenden Substanzen von Einfluſs sein muſs. A. ist der Gehalt des Granatkernes; B. der der Chlorithülle.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	HO	Summe	Spec. Gew.
A.	38·59	17·57	16·43	21·12	2·27	4·27	—	100·25	4·12
B.	25·19	21·66	9·09	14·22	—	18·73	11·53	100·42	2·98

A. Helland (4) untersuchte Pseudomorphosen von *Glimmer nach Granat* (2 O 2), die sich auf einem Pegma-

(1) Aus Proc. Acad. Nat. Science of Philadelphia in Sill. Am. J. [3] **4**, 71. — (2) Pogg. Ann. **145**, 483. — (3) Min. Mitth. 1872, 162; Jahrb. Min. 1872, 949. — (4) Pogg. Ann. **145**, 480.

Pseudomorphosen. titgange von Röstöl bei Arendal in geringer Entfernung von unzersetzten Granaten vorfinden. Die Zusammensetzung ergab :

	SiO_2	Al_2O_3	Cr_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	KO	NaO	Y[1])	Sp. Gew.
Granat	37·60	15·64	1·25	7·70	16·16	16·49	3·98	1·36	—	—	0·65	4·099
Glimmer	48·29	30·88	1·25	4·69	—	Spur	1·00	0·93	9·63	1·88	1·96	2·880

[1]) Glühverlust.

Unter Berücksichtigung des verschiedenen specifischen Gewichts der beiden in Frage kommenden Substanzen berechnet sich Zufuhr und Wegführung in Volumprocenten wie folgt :

	SiO_2	Al_2O_3	Cr_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	KO	NaO	HO	Summe
Verlust	4·27	—	0·39	4·29	16·16	16·49	3·29	0·73	—	—	—	45·62
Zufuhr	—	8·23	—	—	—	—	—	—	9·63	1·88	1·02	20·76.

Nach G. Tschermak (1) besteht eine Pseudomorphose aus dem Teschenit von Friedek, Schlesien, aus Kalkspath und einem Silicate und bildet Krystalle der Combination ∞O∞.2O2, so daſs man, da auch sonst im Teschenit veränderter Analcim vorkommt, an dieses Mineral denken könnte, wenn nicht rundum ausgebildete Krystalle vorlägen, ein Vorkommen, das dem Analcim bekanntlich fremd ist.

Paragenesis. F. Babanek (2) bespricht die Paragenesis der Přibramer Mineralien.

(1) Min. Mitth. 1872, 118; Jahrb. Min. 1872, 874. — (2) Min. Mitth. 1872, 27.



Chemische Geologie.

H. Vogelsang (1) publicirt den Entwurf einer neuen Eintheilung der gemengten Silicatgesteine und leitet denselben mit einer Kritik der gebräuchlichen Systematik ein. Hinsichtlich der letztern und betreffs einer Motivirung der neuen Eintheilung verweisen wir auf die Abhandlung und begnügen uns mit einer Uebersicht des Systems. Mit *„Granomeriten“* werden durchaus krystallinische Gemenge, in denen eine kryptomere Grundmasse nicht hervortritt, bezeichnet; *Porphyr* entspricht dem gewöhnlichen Sprachgebrauch, während unter *Porphyriten* die Porphyre ohne Einsprenglinge, die „sozusagen nur aus Grundmasse bestehen“ verstanden werden. Allgemeines. Systematik.

I. *Granittypus* : A.[1]) Granit. Gneifs. Hornblendegranit. Hornblendegneifs. Granulit. — B.[2]) a. Aeltere : Quarzporphyr. Felsitfels. Granitpechstein. — b. Jüngere : Quarzporphyr (Rhyolith). Perlit. Obsidian.

II. *Syenittypus* : A.[1]) Syenit. Syenitgneifs. Glimmersyenit. Glimmersyenitgneifs. — B.[2]) a. Aeltere : Syenitporphyr. Glimmersyenitporphyr. Syenitfelsit. Syenitpechstein. — b. Jüngere : Sanidintrachyt. Syenittrachyt. Trachytpechstein. Syenitobsidian.

III. *Phonolithtypus* : A.[1]) Miascit. Zirkonmiascit (Zirkonsyenit)

(1) Zeitschr. geol. Ges. 24, 507.

Systematik. Ditroit. — B.[2]) a. Aeltere : Liebeneritporphyr. — b. Jüngere : Phonolith. Hauynphonolith. ? Sanidinleucitophyr.

IV. *Diorittypus* : A.[1]) Diorit. Glimmerdiorit. Quarzdiorit (Tonalit). Anorthitdiorit (Corsit). — B.[2]) a. Aeltere : Dioritporphyr. Glimmerdioritporphyr. Quarzdioritporphyr. — b. Jüngere : Diorittrachyt. Hornblende-Andesit. Quarzandesit.

V. *Basalttypus* : A.[1]) Gabbro. Bronzitgabbro. Diabas. Anorthitdiabas. — B.[2]) a. Aeltere : Diabasporphyr. Labradorporphyr. Melaphyr. — b. Jüngere : Augitandesit (Dolerit z. Th.). Basalttrachyt (Trachydolerit, Dolerit z. Th.). Basalt. Olivinporphyr. Augitbasaltporphyr. Anorthitbasalt.

VI. *Basittypus* : A.[1]) Nephelinit. — B.[2]) : Nephelinporphyr. Nephelinbasit. Hauynbasit. Leucitophyr. Leucitbasit (Leucitführender Basalt).

[1]) A. bedeutet die Granomerite. [2]) B. die Porphyre und Porphyrite der Typen.

Experimente. F. Pfaff (1) liefert neue Beiträge zur Experimentalgeologie (2). Seine Versuche beziehen sich auf die Contraction der krystallinischen Gesteine bei der Abkühlung, auf Verwitterung und auf Verdunstung.

Gesteinsbildung. Delesse (3) bespricht in einem umfangreichen Werke die Bedingungen der Bildung heutiger Meeressedimente, sowie die Wechselwirkungen der dabei thätigen Factoren, der Organismen, der Atmosphärilien, der submarinen Eruptionen. Von den Zuständen der Jetztwelt ausgehend reconstruirt Er die Meere früherer geologischer Perioden, zunächst für Frankreich, jedoch unter steter Parallelisirung mit den Verhältnissen aufserfranzösischer Länder.

Metamorphismus. Aus Seinen mikroskopischen Untersuchungen metamorphischer Gesteine, deren wir an mehreren Orten (4) des vorliegenden Jahresberichts gedenken, leitet A. v. Lasaulx (5) eine Reihe von allgemeinen Sätzen über den *Metamorphismus der Gesteine* ab. Die Contactmetamorphose ist nach

(1) Zeitschr. geol. Ges. **24**, 401. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1871, 1193. — (3) Lithologie du fond des mers de France et des mers principales du globe. Paris. Eine ausführliche Besprechung von H. B. Geinitz in Jahrb. Min. 1872, 795. — (4) Vgl. diesen Jahresber. S. 1119 u. 1120, sowie unter Granulit, krystallinische Schiefer u. s. w. — (5) Jahrb. Min. 1872, 821; Pogg. Ann. **147**, 141.

Ihm eine rein örtliche, auf enge Grenzen beschränkte Erscheinung, der Metamorphismus selbst aber ein sehr allgemeiner Procefs, dem die meisten Gesteine unterliegen. Die Umwandelung ergreift die Urgesteine entweder in situ, oder das durch Bildung klastischer Gesteine aufgehäufte, von ihnen abstammende Material. Glimmerschiefer, Frucht- und Knotenschiefer sind die Mittelstufen zwischen den Urgesteinen (Gneifs, Granit) und den Thonschiefern, aus denen sich also nicht umgekehrt krystallinische Schiefer entwickelt haben. Die meisten metamorphischen Processe zielen auf die Bildung von Glimmer, Pinit, Chlorit, Talk; eine Rückwärtsbildung von Feldspath u. s. w. aus diesen Mineralien, also die Entstehung granitischer Gesteine auf metamorphischem Wege ist, wenn auch nicht unmöglich, so doch bislang unerwiesen. Gegen eine Reihe Seiner Behauptungen richtet sich eine längere Streitschrift K. A. Lossen's (1). Metamorphismus.

Ueber Untersuchungen von Kalksteinen und Dolomiten behufs Studiums der metamorphosirenden Processe vergleiche „Kalksteine“. — In Bezug auf eine ausführliche Arbeit J. Lemberg's (2) über die Contactbildungen bei Predazzo müssen wir uns leider wegen Raummangels auf ein Citat beschränken, ohne die zahlreichen, höchst instructiven Analysen reproduciren zu können.

F. Sandberger (3) bespricht die Einschlüsse in vulkanischen Gesteinen, zunächst in den Doleriten und Basalten der Gegend von Schwarzenfels an der kurhessisch-bayerischen Grenze. Er macht auf den Unterschied aufmerksam, der sich zwischen den Einschlüssen in den Tuffen und denen in den Laven deshalb abspielen mufs, weil erstere nur mit hochgespannten Dämpfen in Berührung kamen, letztere Einschlüsse.

(1) Zeitschr. geol. Ges. 24, 701; Jahrb. Min. 1873, 874. — (2) Zeitschr. geol. Ges. 24, 187. — (3) Separatabdruck aus Münchn. Acad. Ber.; Jahrb. Min. 1872, 740.

aber einer so hohen Temperatur ausgesetzt waren, dafs etwa vorhandene chemische Gegensätze zwischen eingehülltem und einhüllendem Materiale nothgedrungen zur Veränderung der Natur der Einschlüsse führen mufsten.

Krystallite. H. Vogelsang (1) behandelt im weiteren Verlauf Seiner krystallogenetischen Studien (2) die „Krystallite" der Silicatgesteine.

Hohle Geschiebe. A. Pichler (3) beschreibt ein Conglomerat von Quarz, Phyllit, Sandstein, Kalk und Dolomit, in welchem die Dolomitbrocken ein lockeres Pulver oder einen festen Kern, von demselben Pulver (Magnesit) umgeben, enthalten.

Kali und Phosphorsäure. E. Boricky (4) publicirt Untersuchungen über die Verbreitung des *Kali* und der *Phosphorsäure in den Gesteinen Böhmens.*

Topographie. B. Silliman (5) giebt eine mineralogische und geologische Beschreibung der Bergwerksdistricte im *Utahterritorium,* speciell der Bergketten von Wahsatch und Oquirrh.

F. v. Hochstetter (6) publicirt den Schlufs Seiner Untersuchungen der geologischen Verhältnisse des östlichen Theiles der *europäischen Türkei* (7). Einer in der Arbeit enthaltenen Analyse wird bei Syenit gedacht werden. — Hinsichtlich E. Tietze's (8) Arbeit über die geologischen Verhältnisse des südlichen Theils des *Banater* Gebirgsstockes und G. Tschermak's Beschreibung *kaukasischer* Silicatgesteine (9) begnügen wir uns mit diesem Citate, da die Abhandlungen keine Analysen enthalten.

Gesteinsuntersuchungen. Gneifs und metamorphische Gesteine. A. v. Lasaulx (10) untersuchte den Dichroitgneifs mikroskopisch und hält ihn für ein ursprünglich eruptives

(1) Arch. néerland. 7, 385. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1871, 3 u. 202; f. 1870, 7. — (3) Jahrb. Min. 1872, 935. — (4) Im Ausz. Jahrb. Min. 1872, 737. — (5) Sill. Am. J. [3] 3, 195. — (6) Jahrb. geol. Reichsanst. 22, 331; Jahrb. Min. 1873, 655. — (7) Vgl. Jahresber. f. 1870, 1840. — (8) Jahrb. geol. Reichsanst. 22, 35. — (9) Min. Mitth. 1872, 107; Jahrb. Min. 1872, 878. — (10) Jahrb. Min. 1872, 831; Pogg. Ann. 147, 152.

Gestein mit vielfachen Spuren einer schon eingetretenen Metamorphose. Fleck-, Garben-, Knoten-, Dipyr-, Ottrelit-, Sericitschiefer u. s. w. sind nach Ihm (1) metamorphische Gesteine, in denen noch erkennbare klastische Elemente beweisen, daſs sie nicht in situ umgewandelte Urgesteine, sondern vielmehr metamorphosirte klastische, also erst in zweiter Linie aus jenen entstandene Gesteine darstellen (2). Namentlich so weit sich Seine Untersuchungen auf Spilosit und Desmosit (3) beziehen, werden sie von K. A. Lossen (4) scharf angegriffen. Aus des Letzteren Arbeit reproduciren wir folgende Analysen von Contactgesteinen. Gneiſs und metamorphische Gesteine.

1. Dunkelnelkenbrauner Schieferhornfels aus der mittleren Contactzone um den Ramberg (Granit) von Friedrichsbrunn. Bandartig in zollstarken Platten wechsellagernd mit Nr. 3. Von Lossen als im Granitcontact umgewandelter Wiederschiefer, wechsellagernd mit umgewandeltem Kalkstein (Nr. 3) des Wiederschiefers gedeutet. Analysirt von Wiechmann.

2. Glimmerschieferähnlicher grauer Schieferhornfels aus dem Steinbruche an der Hirschkirche zwischen Sternhaus und Victorshöhe in der innersten Contactzone um den Ramberg. Nach Lossen ebenfalls metamorphosirter Wiederschiefer. Analysirt von Fuhrmann.

3. Lichtgrünlichgrauer Kalkhornfels mit Nr. 1 wechsellagernd. Analysirt von Bülowius.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	NaO	KO	HO	Summe	Spec. Gew.
1.	59·17	16·01	—	6·69	—	4·61	2·48	0·96	7·55	2·49	99·96	2·78
2.	54·14	24·84	2·68	4·16	0·06	1·74	0·36	1·04	5·04	5·08	99·61[1]	2·85
3.	48·28	18·02	3·87	0·14	—	5·87	19·71	0·86	1·74	1·16	99·65	3·081

[1]) Auſserdem 0·23 SO_3 und 0·24 PO_5.

Ferner untersuchte A. v. Lasaulx (5) eine Reihe von Protogingesteinen mikroskopisch und wies ihre Abstammung von Graniten, Syeniten und Porphyren und ihre Umwandlung zu glimmerreichen talkigen Thongesteinen nach. Protogin.

(1) Jahrb. Min. 1872, 840; Pogg. Ann. 147, 288. — (2) Vgl. diesen Jahresber. S. 1152. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1869, 1254; f. 1870, 1344. — (4) Zeitschr. geol. Ges. 24, 701. — (5) Jahrb. Min. 1872, 823; Pogg. Ann. 147, 143.

Aeltere krystallinische Gesteine. Granit.

G. Rose (1) beschreibt ein großes Granitgeschiebe aus den Mühlenbecker Forsten bei Altdamm, Pommern, in der Hoffnung, daſs die besondere Schönheit und charakteristische Beschaffenheit dieses Granits zur Entdeckung seiner ursprünglichen Lagerstätte führen könnte. Der Granit besteht vorwaltend aus Feldspath und Quarz mit wenig Glimmer. Der Feldspath erhält durch Beimengung kleiner Krystalle (? Glimmer) in gewissen, krystallographisch nicht orientirbaren Richtungen einen eigenthümlichen Schiller. An accessorischen Bestandtheilen wurden nur wenige und diese in äuſserst geringen Mengen beobachtet : Granat (*kein* Spessartin), Magneteisen und ein einziges Mal Oligoklas. — A. Knop (2) kommt nach einer kritischen Prüfung der verschiedenen Ansichten über die Bildung des Granits zu dem Resultate, daſs derselbe ein metasomatisches Product aus trachytischem Material sei. Für Gneiſs ist, nachdem die Möglichkeit einer Umwandlung des Kaolins in Glimmer und Feldspath nicht auszuschlieſsen ist, die Bildung aus Thonlagern der ältesten Formationen denkbar. Den ersten Schritt zu einer solchen Umwandlung erblickt Knop in der Absorption des Kalis durch Thon. Der Gneiſs kann aber auch in einem ähnlichen Verhältnisse zum Granit (oder Trachyt) stehen, als der Schalstein zu den Diabasen, d. h. geschichteten Detritus dieser Gesteine darstellen. Hinsichtlich der näheren Motivirung müssen wir auf die Schrift selbst verweisen. — T. St. Hunt (3) setzt Seine allgemeinen Betrachtungen über die granitischen Gesteine fort (4).

Granulit.

A. v. Lasaulx (5) erklärt nach Seinen mikroskopischen Untersuchungen in Uebereinstimmung mit den Ansichten C. Naumann's den Granulit für ein ächt *erup-*

(1) Zeitschr. geol. Ges. **24**, 419; Jahrb. Min. 1872, 960. — (2) Jahrb. Min. 1872, 389 u. 490. — (3) Sill. Am. J. [3] **3**, 115. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1871, 1200. — (5) Jahrb. Min. 1872, 828; Pogg. Ann. **147**, 148.

tives Gestein. C. Naumann Selbst (1) bespricht zur Stützung Seiner Ansicht namentlich gegen die Ausführungen A. Stelzner's (2) die Lagerungsverhältnisse des sächsischen Granulits und betont besonders die Gangbildungen im Glimmerschiefer, sowie die Einschlüsse von Glimmerschiefer im Granulit.

Der Syenit der Berges Vitos, Türkei, besteht nach F. v. Hochstetter (3) aus Orthoklas, Plagioklas und Hornblende neben Quarz. Magneteisen, Glimmer, Titanit und mikroskopischem Apatit. Der Magneteisengehalt, der bei der Verwitterung durch einen natürlichen Schlemmungsproceſs angehäuft wird, giebt Veranlassung zu einer nicht unbedeutenden Eisenindustrie, indem man der localen Ansammlung durch künstliche Teichanlagen zu Hülfe kommt und das so gewonnene Erz verhüttet. Die chemische Analyse des Erzsandes ergab nach H. v. Drasche : Syenit.

FeO	Fe_2O_3	TiO_2	Summe		FeO, TiO_2	Fe_3O_4	Fe_2O_3
14·37	84·34	2·48	101·19	oder	4·65	39·31	57·23.

Uralitsyenit nennt P. v. Jeremejew (4) ein Gestein von Turgojak, Ural, und Selankina, Ilmengebirge, das neben Orthoklas Uralit und als accessorische Bestandtheile Quarz, Sphen und Zirkon enthält. Uralitsyenit.

R. Senfter (5) analysirte den Felsitporphyr von Altendiez, Nassau. Porphyr.

Das nelkenbraune Gestein zeigt eine dichte Grundmasse, Orthoklas, etwas Plagioklas, wenig Hornblende, viel titanhaltiges Magneteisen. Spuren von Apatit und mitunter eingesprengte Kupfererze. Spec. Gew. = 2·789 bei 16°.

TiO_2	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	NaO	KO	HO	Summe
1·36	68·54	9·49	8·60	3·23	0·54	0·42	3·14	5·11	0·30	100·73.

Einer gröſseren Arbeit E. Cohen's über die zur Dyas gehörigen Gesteine des südlichen Odenwaldes (6) entnehmen wir die folgenden Gesteinsanalysen :

(1) Jahrb. Min. 1872, 911. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1871, 1200. — (3) Jahrb. geol. Reichsanst. 22, 385; vgl. diesen Jahresber. S. 1154. — (4) Jahrb. Min. 1872, 404. — (5) Zur Kenntniſs des Diabases. Dissertation. Frankfurt a. M.; Jahrb. Min. 1872, 598: J. pr. Chem. [2] 6, 221. — (6) Heidelberg; Jahrb. Min. 1872, 98.

Porphyr. 1 bis 3. Porphyre älter als das Rothliegende; 1. Handschuchsheim, arm an Einsprenglingen, Einschlufs im Rothliegenden, analysirt von H. Weidel; 2. Handschuchsheim, reich an Einsprenglingen, N. Lubavin; 3. Leichtersberg, anstehend, Th. Fritzsche. 4. Silicirter Tuff des mittleren Rothliegenden, Oelberg bei Schriesheim, Edel. 5. Tuff des Rothliegenden, Ursenbacher Mühle, Steffenhagen. 6 u. 7. Porphyre jünger als das Rothliegende; 6. Aepfelskopf bei Ziegelhausen, Semper; 7. Edelstein bei Schriesheim, Fricke. 8. Quarzgestein, in das Brocken von Granit eingeschlossen sind, aus dem Hangenden des Schwerspathganges von Schriesheim, Julie Lermontoff.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	KO	NaO	HO	CO_2	Summe
1.	75·39	12·92	1·71	0·85	0·65	0·61	5·34	2·06	1·21	—	100·74
2.	73·80	11·60	1·90	0·60	1·20	0·70	7·50	1·40	1·20	1·60	101·50
3.	75·78	12·16	1·77	0·51	0·79	0·25	6·28	1·16	1·39	—	100·09
4.	82·47	9.55	0·48	0·57	0·53	Spur	4·69	0.58	1·18	—	100
5.	72·91	17·70	1·20	0·44	0·13	0·28	5·37		1·85	0·12	100
6.	74·55	13·56	0·84	1·16	0·47	0·38	6·14	2·45	1·74	—	100·79
7.	73·22	16·33	1·37	0·70	0·85	—	5·65	0·84	1·29	—	100·25
8.	94·756	3·198	1·066	0·076	0·278	0·005	0·001	0·003	0·690	—	100.073.

Diorit. Nach R. Senfter (1) enthält der Diorit vom heiligen Grabe bei Hof, das Muttergestein des oben (2) erwähnten Feldspaths, aufser Spuren von TiO_2, MnO, BaO, S und Cl:

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	NaP	KO	HO	CO_2	PO_5	Summe
51·02	17·43	3·05	5·86	5·56	2·66	5·46	3·44	3·24	2·17	0·48	99·87.

Derselben Arbeit (3) entnehmen wir folgende Analysen:

1. Feinkörniger Diabas vom Odersbacher Weg bei Weilburg, Nassau. Spec. Gew. = 2·848 bei 23°. Spuren von Cr_2O_3, Zn, BaO, SO_3, Cl, Fl. — 2. Grobkörniger Diabas vom Lahntunnel bei Weilburg. Spec. Gew. = 2·918 bei 22°. Spuren von Cr_2O_3, Cu, Zn, BaO, SO_3, Cl, Fl und organischer Substanz. — 3. Porphyrartiger Diabas von Grävenegk bei Weilburg. Spec. Gew. = 2·995 bei 14°. Spuren von Cr_2O_3, Cu, Pb, BaO, SO_3, As, Cl, Fl. — 4. Porphyrartiger Diabas von Kupferberg, Oberfranken. Spec. Gew. = 2·969 bei 18°. Spuren von Cr_2O_3, SO_3, Cl. — 5. Diabasartiges Gestein von Ribeira da Maçanpes auf Madeira. Spec. Gew. = 2·790 bei 6°. Spuren von Cu, Cl.

A. In Salzsäure unlöslich; B. in Salzsäure löslich; C. im Ganzen.

(1) Zur Kenntnifs des Diabases. Dissertation. Frankfurt a. M.; J. pr. Chem. [2] 6, 206. — (2) Vgl. diesen Jahresber. S. 1112. — (3) Zur Kenntnifs des Diabases. Dissertation. Frankfurt a. M.; Jahrb. Min. 1872, 673; J. pr. Chem. [2] 6, 227.

Diorit.

		SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO [1]	CaO	MgO	NaO	KO	HO	CO_2	PO_5	S	Summe
1.	A.	29·20	—	9·14	—	1·25	—	1·60	0·70	2·97	1·62	0·53	—	—	—	47·01
	B.	16·84	1·46	8·21	1·21	9·34	0·41	3·96	5·71	0·78	0·49	3·17	0·35	0·64	0·09	52·66
	C.	46·04	1·46	17·35	1·21	10·59	0·41	5·56	6·41	3·75	2·11	3·70	0·35	0·64	0·09	99·67
2.	A.	30·17	—	8·03	—	2·18	—	3·48	1·60	3·20	0·77	0·47	—	—	—	49·90
	B.	18·45	1·36	8·22	3·42	6·94	Spur	2·43	3·33	2·08	0·83	2·89	0·13	0·36	—	50·89
	C.	48·62	1·36	16·25	3·42	9·12	Spur	5·91	4·93	5·28	1·60	3·36	0·13	0·36	Spur	100·79
3.	A.	25·39	—	5·67	—	2·03	—	4·73	2·58	1·84	1·11	0·36	—	—	—	43·71
	B.	15·78	3·08	7·57	3·56	10·47	Spur	5·51	5·63	0·73	0·49	2·85	0·64	0·53	0·09	56·93
	C.	41·17	3·08	13·24	3·56	12·50	Spur	10·24	8·21	2·57	1·60	3·21	0·64	0·53	0·09	100·64
4.	A.	28·25	—	8·38	—	1·46	—	3·40	1·94	3·11	0·89	0·49	—	—	—	47·92
	B.	16·78	0·33	9·21	3·92	6·34	Spur	7·26	4·19	0·70	0·52	2·90	0·50	0·33	0·12	53·10
	C.	45·03	0·33	17·59	3·92	7·80	Spur	10·66	6·13	3·81	1·41	3·39	0·50	0·33	0·12	101·02
5.	C.	49·15	0·33	17·36	1·07	10·77	0·75	6·57	3·24	5·49	2·29	1·21	Spur	0·99	Spur	100·22.

[1] Co und Ni haltend.

Diorit. An einzelnen Mineralbestandtheilen der Diabase analysirte R. Senfter den chloritischen Bestandtheil eines grofskörnigen Diabases von Tringenstein, den auch Er nach dem Vorgange Kenngott's (1) dem Chlorit unterordnet, den Feldspath desselben Gesteins und den Feldspath des unter Nr. 5 analysirten Gesteins.

1. Chlorit : a) direct gefundene Werthe, b) corrigirte nach Abzug des Kalks und des Natrons nebst entsprechenden Mengen Kieselsäure und Thonerde als Labrador. — 2. Feldspath von Tringenstein : a) direct gefundene Werthe, b) corrigirte nach Abzug der Magnesia mit entsprechenden Mengen der sonstigen Stoffe als Chlorit, der dabei noch restirenden Eisenoxyde als Magneteisen. — 3. Feldspath von Madeira : a) direct gefundene Werthe, b) corrigirte nach Abzug der Magnesia, des Kalks und Eisenoxyduls nebst entsprechender Kieselsäure als Augit.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	NaO	KO	HO	Summe
1 a.	28·02	13·03	5·42	31·06	1·57	10·87	0·40	Spur	9·74	100·11
b.	25·31	10·46	6·10	34·94	—	12·28	—	Spur	10·96	100
2 a.	60·87	19·24	1·10	3·75	2·47	1·24	9·01	1·38	1·44	100
b.	64·88	20·15	—	—	2·80	—	10·22	1·57	0·38	100
3 a.	60·48	22·13	—	1·54	2·23	0·58	8·48	2·56	2·05	100
b.	61·40	24·29	—	—	—	—	9·25	2·81	2·25	100.

In 1. Spuren von TiO_2 und Cu.

Die Resultate, zu denen Senfter durch die Discussion der eigenen und fremder Analysen gelangt, lassen sich, wie folgt, zusammenfassen : Der Feldspath der Diabase ist *Oligoklas*, daneben meist auch *Labrador*; ferner bestehen sie aus *Augit*, in welchem CaO = MgO + FeO, aus *Chlorit*, titanhaltigem *Magneteisen*, *Apatit* und geringen Mengen *Kalkspath*. — Th. Petersen (2) bespricht die Systematik der Grünsteine, ihre Gemengtheile und ihren Bezug zu Erz- und Phosphoritvorkommnissen. Die der Arbeit beigefügten Analysen wurden gehörigen Ortes reproducirt.

Eklogit. Der Eklogit von Eibiswald, Steiermark, aus Granat,

(1) Vgl. Jahresber. f. 1871, 1160. — (2) Jahrb. Min. 1872, 573; J. pr. Chem. [2] 6, 197.

Omphacit, Hornblende und wenig Quarz zusammengesetzt, enthält nach J. Mauthner (1) :

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	NaO	KO	Summe
50·18	14·37	13·02	6·46	12·85	2·35	0·14	99·32.

Ossipyte nennt C. H. Hitchcock (2) ein Gestein, das wesentlich aus Labrador (3) und Chrysolith (4) besteht, mit accessorischem Titaneisen und einem schwarzen Mineral (Hornblende ?). — H. Wurtz (5) giebt eine Bauschanalyse eines Gesteins von den Palisadenfelsen, New-Jersey, dessen nähere Bestandtheile Er zu 60 Proc. Labrador und 40 Proc. Hypersthen berechnet. Ossipyte.

SiO_2	Al_2O_3	FeO	MgO	CaO	KO NaO	Summe
58·9	17·5	8·0	10·3	8·0	2·3	100.

A. Bauer (6) publicirt eine von E. Drechsler ausgeführte Analyse des Gabbro von Prato, Toscana. Das Gestein enthält Diallag, Plagioklas und etwas Serpentin. Es ist der Grenzzone gegen letzteres Gestein entnommen : Gabbro.

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	KO	NaO	HO	Summe	Spec. Gew.
55·58	18·58	5·49	1·29	12·05	1·08	0·42	3·09	2·01	99·59	2·849.

Nach C. U. Shepard (7) ist der Korund (8) von Nordcarolina und Georgia an ein dem Aeufsern nach an Serpentin erinnerndes Gestein geknüpft, das neben Olivinkörnern, Chromeisen und Anthophyllit wesentlich aus einem Mineral besteht, welches neben Spuren von Chrom und Nickel folgende, auf Villarsit verweisende Bestandtheile enthielt, doch wohl ein metamorphosirter Olivin : Olivinfels.

SiO_2	FeO	MgO	HO	Summe	Spec. Gew.
41·49	8·62	44·00	5·69	99·80	3·04 bis 3·06

H. Wieser (9) analysirte den Olivinfels von Kraubat,

(1) Min. Mittb. 1872, 261; Jahrb. Min. 1873, 323. — (2) Sill. Am. J. [3] 3, 48 u. 49; Jahrb. Min. 1873, 877. — (3) Vgl. diesen Jahresber. S. 1112. — (4) Vgl. diesen Jahresber. S. 1105. — (5) Sill. Am. J. [3] 4, 287. — (6) Min. Mitth. 1872, 79; Jahrb. Min. 1872, 977. — (7) Sill. Am. J. [3] 4, 109. — (8) Vgl. diesen Jahresber. S. 1098. — (9) Min. Mitth. 1872, 79; Jahrb. Min. 1872, 651.

Steiermark, ein Gestein von deutlich körnigem Gefüge mit feinen Adern von Serpentin. A. in Salzsäure löslich, B. unlöslich.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	NiO	CaO	MgO	NaO	HO	Summe	Spec. Gew.
A.	39·87	—	9·38	0·64	0·66	—	37·02	1·28	6·48	100·11	2·889.
B.		0·69	0·38	—	—	0·44	3·07	—	—		

Spur von Mn.

S. Meunier (1) beschreibt Olivinfels (Dunit) als Einschluſs in Basalt der Insel Bourbon.

(Serpentin). Derselbe (2) untersuchte eine Reihe grauer Serpentine aus den Alpen, Brasilien, dem griechischen Archipel u. s. w. und findet sie zusammengesetzt aus Magneteisen, Augit, Olivin und einem wasserhaltigen Magnesiasilicat. Die Bauschanalyse einer Probe, von der alle untersuchten Varietäten nicht wesentlich abweichen, lieferte die Werthe:

SiO_2	MgO	Al_2O_3	CaO	FeO	HO	Summe	Spec. Gew.
39·90	38·10	1·25	2·00	6·42	11·60	99·27	2·37 bis 2·52.

Die nähere Untersuchung ergab 0·79 Proc. Magneteisen, 0·80 unzersetzliches Silicat (Augit); der Rest war zersetzlich, lieſs sich aber durch Behandeln mit Alkalien in ein wasserfreies Mineral (Olivin) und ein wasserhaltiges trennen. Die mikroskopische Untersuchung bestätigte diese Resultate.

Melaphyr. A. Kenngott (3) unterwirft die von H. Höfer publicirten Melaphyranalysen (4) der Berechnung und zeigt, daſs der vorwaltende Bestandtheil der Gesteine ein in seiner Zusammensetzung schwankender Feldspath oder ein Gemenge mehrerer Feldspathe ist, nicht aber, wie Höfer annahm, immer Andesin. Daneben tritt Magneteisen, vielleicht ein wasserhaltiges Eisenoxydsilicat und zum Theil freie Kieselsäure auf.

(1) Compt. rend. 74, 888; Instit. 1872, 97. — (2) Compt. rend. 74, 1325; Instit. 1872, 161. — (3) Jahrb. Min. 1872, 600. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1871, 1206.

A. Streng (1) tritt nach den Resultaten eigener mikroskopischer Untersuchungen und nach kritischer Prüfung der vorhandenen Analysen für die Selbstständigkeit der Gesteinsart Palatinit (2) ein. Er findet das Gestein aus triklinem Feldspathe, Diallag, Magnet- und Titaneisen, Apatit, mitunter Eisenglanz und Quarz, vielleicht auch Hornblende und Olivin zusammengesetzt, unter welchen Bestandtheilen der Diallag durch eine innige Verquickung mit Feldspath charakterisirt ist. Trennt der augitische Bestandtheil den Palatinit vom Augit enthaltenden Melaphyr, so macht es die Rücksicht auf Structur- und Altersverhältnisse gleicherweise wünschenswerth, ihn vom Gabbro zu unterscheiden. An die Streng'sche Arbeit sich anschliefsende Bemerkungen von H. Laspeyres und Weifs (3) beziehen sich auf die Lagerungsverhältnisse der betreffenden Gesteine. Palatinit.

H. Möhl (4) veröffentlicht mikroskopische Untersuchungen über die Bestandtheile der Phonolithe. — Ein englischer Phonolith vom Wolf Rock bei Lands End zeigt nach Allport (5) kleine Sanidine in einer dichten grauen Grundmasse. A. Phillips führte zwei Analysen des Gesteins aus, welche neben Spuren von Mn, Mg und PO_5 folgende Werthe ergaben: Jüngere krystallinische Gesteine. Phonolith.

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	KO	NaO	HO	Summe	Spec. Gew.
56·46	22·29	2·70	0·97	1·47	2·81	11·18	2·05	99·88	2·54.
56·40	22·20	2·61	0·97	1·35	2·73	11·11	2·05	99·42	

A. v. Lasaulx (6) vollendet Seine Untersuchungen der vulcanischen Gesteine der Auvergne (7). Wir entnehmen der Arbeit die folgenden Gesteinsanalysen. Im Trachyt, Phonolith, Pechstein, Augitporphyr.

(1) Jahrb. Min. 1872, 261 u. 371. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1869, 1254; f. 1870, 1358. — (3) Jahrb. Min. 1872, 619 u. 862. — (4) Jahrb. Min. 1874, 38. — (5) Aus Geolog. Magaz. in Jahrb. Min. 1872, 650. — (6) Jahrb. Min. 1872, 171, 281, 337. — (7) Vgl. Jahresber. f. 1871, 1210; f. 1870, 1365.

Trachyt, Phonolith, Pechstein, Augitporphyr.

Schlufsworte sind die analysirten 32 Gesteine im Sinne der Tschermak'schen Feldspaththeorie classificirt.

I. *Trachyte* : 1. *Plateau de l'Angle*, Sanidintrachyt (1). — 2. *Ravin des Egravats*, ein Gestein, für welches Lasaulx den Namen *Nephelintrachyt* vorschlägt. Von C. v. Bonhorst analysirt. — 3. *Val de l'Enfer* des *Puy de Sancy*, Sanidinoligoklastrachyt, Gänge mit zahlreichen Einschüssen anderer Trachyte und Tuffe bildend. Analysirt von Muck. — 4. *Ravin de l'Usclade*. Grauweifser porphyrartiger Quarztrachyt mit lithoidischer Grundmasse, Gänge bildend. — 5. Rother porphyrartiger Quarztrachyt in Blöcken von demselben Fundorte. Analysirt von C. v. Bonhorst. — 6. Sphärolithischer Quarztrachyt, eine mächtige Bank bildend, von demselben Fundorte. Analysirt von C. v. Bonhorst. — 7. Porphyrartiger Quarztrachyt mit thonsteinähnlicher Grundmasse, einen Gang im Doredognethale unterhalb *Rigolet bas* mit Einschlüssen anderer Trachyte bildend. — 8. Dichter Trachyt mit wenig Ausscheidungen, einen Gang unweit vom vorigen Fundort bildend. Analysirt von C. v. Bonhorst.

II. *Pechstein* : 9. Gang im *Ravin de l'Usclade*.

III. *Phonolith* : 10. *Ravin de l'Usclade*. Analysirt von C. v. Bonhorst.

IV. *Augitporphyre* : 11. *Banne d'Ordenche*. Analysirt von C. v. Bonhorst. — 12. Von demselben Fundorte.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	HO	Summe	Spec. Gew.
1.	63·53	17·81	3·92	2·31	1·10	5·21	4·76	1·16	99·80	2·64
2.	51·41	18·99	9·45	6·29	2·10	6·38	2·70	2·78	100·10	2·67
3.	57·56	16·76	7·50	5·81	2·16	3·70	5·81	1·03	100·33	2·59
4.	77·21	10·32	1·01	1·02	—	4·89	3·53	1·72	99·70	2·31
5.	78·32	10·91	1·48	0·23	—	3·19	4·02	1·44	99·59	2·309
6.	74·80	14·47	1·03	0·43	—	1·69	6·63	0·96	100·01	2·39
7.	71·21	14·65	1·73	0·50	0·23	4·21	5·89	1·33	99·75	2·56
8.	65·75	14·60	7·10	2·59	—	3·33	4·51	1·84	99·72	2·50
9.	69·23	18·71	1·03	0·21	Spur	3·35	4·07	3·26	99·86	2·23
10.	59·84	23·07	3·35	1·48	0·25	4·13	4·52	3·20	99·84	2·54
11.	44·02	26·11	5·23	11·00	5·65	1·54	3·12	2·91	99·58	2·35
12.	47·72	27·89	0·23	10·09	3·92	5·53	—	1·21	100·51	2·83.

In 2 : Spuren von SO_3, PO_5, LiO, BaO, MnO; in 5 : MnO, PO_5; in 6 : MnO und CO_2; in 8 : MnO, BaO, PO_5, CO_2; in 10 : MnO; in 11 : LiO, MnO, PO_5, CO_2; in 12 : MnO, PO_5, CO_2, aufserdem 3·29 Proc. FeO und 0·63 TiO_2. — In 3, 8 und 10 ist das vollständig als Fe_2O_3 berechnete Fe theilweise als FeO enthalten.

(1) Gegen die Zulässigkeit der Bezeichnung des vorwaltenden Feldspaths als „Sanidin" opponirt A. Kenngott in Jahrb. Min. 1872, 633.

G. Rose (1) berichtigt einen von A. v. Humboldt bei Aufnahme der von dem Erstern herrührenden Eintheilung der Trachyte in den Text des Kosmos (2) begangenen Irrthum. Hiernach stellte Rose nur die *vier ersten Abtheilungen* auf; die doleritischen Gesteine vom Aetna und Stromboli, sowie die Leucitophyre setzte Humboldt *gegen* Rose's ausdrücklich formulirte Meinung bei, so dafs die Anführungszeichen mit der vierten Abtheilung zu schliefsen hätten.

J. Niedzwiedzki (3) fand in einem Andesite von St. Egidi, Süd-Steiermark : Andesit.

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	NaO	KO	HO	Summe	Spec. Gew.
61·37	15·76	4·06	2·94	2·86	7·27	3·04	0·71	2·64	100·65	2·72.

O. Volkmer (4) analysirte ein ähnliches Gestein von Czibles im Gutiner Gebirge im nördlichen Siebenbürgen.

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	NaO	KO	HO	CO_2	Summe	Spec. Gew.
56·56	21·67	2·41	2·57	3·12	3·52	2·53	2·10	1·14	0·37	100·99	2·773

Buchonit nennt F. Sandberger (5) ein Gestein, das an mehreren Orten der Rhön und am Steinsberg bei Sinsheim, Baden, vorkommt. Es bildet eine dunkelgraue kleinkörnige Masse, in der porphyrartig eingewachsene Blättchen eines glimmerartigen Minerals vorkommen. Die mikroskopische Untersuchung zeigt Nephelin, Hornblende, Magneteisen, Augit, Plagioklas und Apatit. In grofskörnigen Ausscheidungen des Gesteins tritt Magneteisen zurück, Hornblende, Orthoklas, Nephelin und der eigenthümliche Glimmer gewinnen die Oberhand neben Apatit, Plagioklas und wenig Chrysolith. Die von J. Roth (6) auf Nephelinit bezogene C. Gmelin'sche Analyse hat die Seinsheimer Varietät des Buchonits zum Gegenstand. Buchonit.

(1) Zeitschr. geol. Ges. **24**, 423. — (2) Kosmos **4**, 469. — (3) Min. Mitth. 1872, 253. — (4) Min. Mitth. 1872, 261; Jahrb. Min. 1873, 428. — (5) Separatabdruck aus Münchener Acad. Ber.; Jahrb. Min. 1872, 743. — (6) Die Gesteinsanalysen. Berlin 1861, 46.

Basalt.

Seine Angabe, dafs Hauyn als Gemengtheil eigentlicher Basalte, im Gegensatze zu ächt vulcanischen Gesteinen, nur in dem von Uffeln bei Cassel (1) auftritt (2), erweitert F. Zirkel (3) dahin, dafs auch der Basalt vom Hamberg bei Bühne (an der paderborn-hessischen Grenze) solchen führt. H. Möhl (4) giebt für Hauyn enthaltende Basalte noch eine Reihe weiterer Fundorte an. — Nach H. Rosenbusch (5) weist die mikroskopische Untersuchung des Basaltes von Rofsdorf (6) auf eine Zusammensetzung aus Augit, Nephelin, Olivin und Magnetit mit porphyrartig eingelagertem Olivin hin, frei von allem triklinen Feldspathe (7). — E. Boricky (8) publicirt mikroskopische Untersuchungen böhmischer Basalte mit vorwaltendem glasigem Magma. Wir entnehmen der Arbeit die Analyse eines Basaltes aus der Nähe von Skalka.

SiO_2	PO_5	Al_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	X[1])	HO	Summe
42·5	1·3	12·7	11·4	1·3	13·1	6.8	5·8	6·5	101·4

[1]) Alkalien.

H. Rosenbusch (9) untersuchte Basalte, Anamesite, Augit-Andesite von Java mikroskopisch. — A. Kenngott (10) beschreibt einen Quarzeinschlufs in Basalt von Landeck, Schlesien. Der graulichweifse Brocken von 35 zu 25 zu 22 mm Gröfse ist vielfach zersprungen, wobei in einen der Risse die Lava eingeprefst worden ist.

Sandstein im Contact mit Basalt.

F. Zirkel (11) untersuchte den durch Basalt gefritteten Sandstein von Oberellenbach in Niederhessen. Zwischen

(1) H. Möhl corrigirt diese Angabe in „Rosenberg bei Ober-Meiser"; Jahrb. Min. 1872, 77. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1870, 1362. — (3) Jahrb. Min. 1872, 4. — (4) Jahrb. Min. 1872, 77. — (5) Jahrb. Min. 1872, 614. — (6) Vgl. Jahresber. f. 1869, 1269. — (7) Vgl. hierzu Roth's Discussion der Petersen'schen Analysen in Seinen Beiträgen zur Petrographie u. s. w., 183, sowie Petersen's Anmerkung in Jahrb. Min. 1872, 586. — (8) Aus Sitzg. d. naturwissensch. Klasse zu Prag in Jahrb. Min. 1872, 955. — (9) Aus Berichte d. naturforsch. Ges. zu Freiburg in Jahrb. Min. 1872, 953. — (10) Züricher Vierteljahrsschr. 13, 68; Jahrb. Min. 1872, 959. — (11) Jahrb. Min. 1872, 7.

den Quarzkörnern ist ein Glas voller Einschlüsse (darunter Nephelin (?), Hornblende (?) und ein zweites mitunter entglastes Glas) eingedrungen, auf welches auch die Dendriten der Oberfläche zurückführbar sind. Die Erscheinung stimmt mit dem Auftreten in künstlich geglühten Thon- und Quarzgemengen vollkommen überein und widerspricht der Fischer'schen Deutung (1) dieser Sandsteine als Perlite.

Als Limburgit (2) beschreibt H. Rosenbusch (3) ein Gestein von der Limburg, Kaiserstuhlgebirge. Dasselbe enthält Augit (4) und Hyalosiderit (5), zurücktretender Magneteisen in einer amorphen Grundmasse, besitzt Mandelsteinstructur und steht Mineralaggregaten vom Vormberge bei Ihringen, Kaiserstuhlgebirge, und vom Ringgit, Java, nahe. Spec. Gew. im Mittel aus drei Versuchen 3·829 bei 21°, einmal 2·833 bei 21·5°. Limburgit.

SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	FeO[1])	CaO	MgO	MnO	KO	NaO	HO	Summe
42·783	0·281	8·661	17·962	12·290	10·059	0·954	0·624	2·305	3·955	99·874.

1) Theilweise als Fe_2O_3 enthalten.

Derselbe (6) liefert mikroskopische Untersuchungen mehrerer Tachylytvorkommen. Auch Er verwahrt sich gegen die Ausdehnung dieses Namens auf schwer zersetzliche Substanzen (7). Tachylyt.

Einer Monographie, in welcher C. W. C. Fuchs (8) die geologischen Verhältnisse der Insel Ischia schildert, entnehmen wir folgende Gesteinsanalysen : Laven.

I. *Sanidintrachyte* : 1. Marecocco, hellfarbig, porphyrartig ; 2. Monte Tabor, fleischroth ; 3. Punta della Cima, dicht, schwarz ; 4. Hinter Panza, oberhalb Scanella, hellgrau, porös ; 5 Arsostrom, dunkelgrau, feinkörnig

(1) Jahrb. Min. 1865, 717. — (2) J. Schill (Beschreibung des Kaiserstuhlgeb. Stuttgart 1854, 58) stellt das Gestein zu den *Doleriten*, F. Nies (Geognostische Skizze des Kaiserstuhlgeb. Heidelberg 1862, 32) zu den *Basalten*. — (3) Jahrb. Min. 1872, 35 u. 135. — (4) Vgl. diesen Jahresber. S. 1105. — (5) Vgl. diesen Jahresber. S. 1105. — (6) Jahrb. Min. 1872, 140. — (7) Vgl. Jahresber. f. 1871, 1210. — (8) Min. Mitth. 1872, 199 ; Jahrb. Min. 1876, 429.

Laven. mit einzelnen Sanidinen; 6. Le Cremate, schwarze Schlacke; 7. Monte dell' Imperatore, braun; 8. Monte Vetta, Sodalith enthaltend; 9. Rotaro, Obsidian; 10. Monte de Vico, Bimsstein.

II. *Feldspathe* : 11. aus Nr. 5; 12. aus Nr. 1.

III. *Tuffe* : 13. Grüner Epomeotuff; 14. Monte di Vico, Bimssteintuff; 15. Punta S. Angelo, Trachyttuff; 16. Epomeo, sog. Mergel; 17. Casamicciola di sopra, thonsteinartige Masse aus dem sog. Mergel; 18. sog. Creta, Thon; a. ganze Masse, b. in Essigsäure unlöslich; die Essigsäure löst 18·44 Proc. $CaCO_3$ auf.

		SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	KO	NaO	PO_5	X[1])	Summe
I.	1.	61·49	20·02	3·11	2·72	0·01	1·88	0·52	7·13	3·39	0·022	0·46	100·75
	2.	62·17	20·83	2·26	2·16	Spur	1·68	0·45	6·40	4·76	0·024	0·25	101·23
	3.	61·55	17·81	3·01	2·60	Spur	1·69	0·47	7·51	4·08	0·0062	0·86	99·59
	4.	59·12	21·46	2·68	2·72	—	2·16	0·84	7·66	3·78	Spur	0·25	100·67
	5.	57·73	17·85	4·44	3·90	—	3·65	1·77	7·65	3·77	Spur	0·09	100·85
	6.	54·83	20·17	4·77	3·86	—	4·12	1·93	7·38	3·04	—	0·46	100·56
	7.	61·05	18·35	4·21	2·12	0·04	2·05	0·90	5·28	5·94	0·0021	0·32	100·26
	8.	61·87	18·33	3·23	2·51	0·01	2·11	0·65	6·51	5·07	Spur	0·46	101·07
	9.	60·77	19·83	4·14	2·48	Spur	1·63	0·34	6·27	4·90	0·0019	0·24	100·55
	10.	60·06	16·42	3·01	2·33	Spur	1·37	0·40	8·05	3·20	—	5·27	100·11
II.	11.	63·85	21·21	—	3.17	—	1·29	0·03	7·41	3·49	—	—	100·45
	12.	63·72	22·27	—	1·22	Spur	1·88	0·22	7·30	3·58	—	—	100·19
III.	13.	54·69	20·00	3·13	2·26	0·02	2·17	0·70	4·77	0·28	0·021	11·61	99·65
	14.	54·02	18·18	3·64	2·23	0·11	2·01	0·79	3·86	1·71	0·004	14·30	100·85
	15.	53·71	16·35	2·82	2·19	0·03	1·88	0·55	6·73	2·53	—	14·43	100·72
	16.	59·88	17·28	5·06	2·30	Spur	1·69	0·80	6·43	2·97	0·043	3·69	100·14
	17.	58·31	19·79	2·86	2·11	—	0·70	0·81	6·29	2·88	—	7·24	100·99
	18a.	46·28	12·71	4·46	2·14	—	11·27	2·17	2·58	0·82	—	8·67	99·23
	b.	57·20	15·71	5·51	2·64	—	1·16	2·68	3·19	1·01	—	10·71	99·81.

[1]) Glühverlust.

Aufserdem : in 2. 0·25 Cl; in 3. 0·32 Cl; in 18a. 8·13 CO_2. Spec. Gew. 1. = 2·43; 2. = 2·45; 3. = 2·46; 5. = 2·61; 7. = 2·58; 8. = 2·45; 9. = 2·44; 13. = 2·17.

Fuchs macht auf die Beständigkeit des während eines grofsen Zeitraumes gelieferten Eruptivmaterials aufmerksam, wie diefs Seine Untersuchungen auch für die Vesuvlaven (1) ebenfalls gezeigt hatten. Die Feldspathe, nach äufserm Ansehen Sanidine, besitzen durch zu hohen Natron-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1869, 1273.

gehalt und zu niedrigem Kieselsäuregehalt eine abnorme Zusammensetzung, die nach Fuchs durch secundäre chemische Processe (Zuführung von NaO) vor dem Erstarren (1) herbeigeführt wurde. Die „Mergel“ und „Thone“ sind Zersetzungs- respective Schlämmungsproducte der Tuffe und Laven. — G. vom Rath (2) beschreibt einen bei der Eruption des Vesuvs im April 1872 ausgeworfenen Lavablock, in dessen peripherischer Zone die Augite geschmolzen, die Leucite zerstört wurden, während sich im Innern Krystalle von Eisenglanz, Magneteisen, Augit, Sodalith, Glimmer bildeten. — A. v. Inostranzeff (3) liefert mikroskopische Untersuchungen der Vesuvlaven vom September 1871, März und April 1872; mit der letzteren beschäftigte sich auch A. v. Lasaulx (4). — A. Scacchi (5) beschreibt die beim Ausbruch des Vesuvs im April 1872 durch Sublimation entstandenen Mineralien. Es wurden beobachtet: Eisenglanz, Magneteisen, Leucit, Augit, Hornblende, Glimmer, Sodalith, Mikrosommit (6), Cavolinit (Nephelin), Granat, (?) Sanidin, (?) Idokras (7). Laven.

F. Zirkel (8) untersuchte eine Reihe vulcanischer Sande und Aschen mikroskopisch. Es ergab sich die allgemeine Uebereinstimmung des Materials zwischen Lava einerseits und Sand und Asche andererseits, während für letztere ein gröfseres Vorherrschen von Glassubstanz und von Poren und Einschlüssen in den Krystallen eigenthümlich ist, Unterschiede, welche sich durch eine rasche Zerstäubung eines in der Erkaltung befindlichen Schmelzflusses erklären lassen. — C. Rammelsberg theilt eine Arbeit A. Scacchi's (9) über den Ursprung der vulca- Vulcanischer Sand und Asche.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1871, 1212. — (2) Pogg. Ann. 146, 562; Jahrb. Min. 1872, 788. — (3) Min. Mitth. 1872, 101; Jahrb. Min. 1872, 888. — (4) Jahrb. Min. 1872, 408. — (5) Nach Atti d. R. Accad. d. scienze fisiche u. s. w. im Ausz. von J. Roth mitgetheilt in Zeitschr. geol. Ges. 24, 493. — (6) Vgl. diesen Jahresber. S. 1147. — (7) Vgl. aufserdem diesen Jahresber. S. 1141 u. 1144. — (8) Jahrb. Min. 1872, 16. — (9) Nach Rendiconto d. R. Accad. d. scienze u. s. w. in Zeitschr. geol. Ges. 24, 545.

Vulcanischer Sand und Asche. nischen Asche mit und fügt Seinerseits (1) eine Untersuchung derjenigen des Vesuvausbruchs vom April 1872 bei. Nach Scacchi kann Asche und Sand unmöglich als Reibungspulver der Projectile erklärt werden : Es fallen die letztern viel zu wenig dicht, um die grofse Masse Asche produciren zu können. Es sind vielmehr Wasserdämpfe und Dämpfe von Chlormetallen, die beim Entweichen aus der flüssigen Lava bereits erhärteten Leucit und ihn überziehende, im ersten Momente noch flüssige, dann ebenfalls erhärtende Lavamasse mit sich führen und in der Luft verbreiten. A. Scacchi ist geneigt, dem Leucit einen sehr hervorragenden Antheil an der Zusammensetzung auszusprechen, während Rammelsberg's Analyse beweist, dafs in derjenigen von 1872 *höchstens* 30 bis 50 Proc. enthalten sind. Diese Analyse bezieht sich auf Asche, die am 29. April bei la Cercola, NW von S. Sebastiano, gefallen war. Sie ergab 0·69 Proc. in Wasser lösliche Salze (neben Spuren von Chloriden fast nur Sulfate und zwar meist $CaSO_4$), 68·45 in Salzsäure zersetzliche Substanzen (und zwar 6·60 Proc. Magneteisen und 61·85 Silicate) und 30·86 unzersetzlichen Antheil. Des Näheren bestanden die zersetzlichen Silicate aus den Mengen A., die unzersetzlichen aus B., woraus sich die Gesammtzusammensetzung der Asche unter C. ergiebt, den Vesuvlaven im Allgemeinen vollkommen entsprechend.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	KO	NaO	Summe
A.	53·26	16·02	—	1·06	3·65	8·04	10·68	5·12	100
B.	55·41	8·20	—	7·36	10·07	19·09	Spur	Spur	100·13
C.	49·15	18·37	6·65	5·88	5·30	10·78	6·55	3·08	100·71.

G. Gladstone (2) dagegen will die Beobachtung gemacht haben, dafs der von derselben Eruption ausgeworfene Sand aus Aggregaten krystallisirten Quarzes, mit titanfreiem

(1) Zeitschr. geol. Ges. 24, 549. — (2) Chem. News 26, 97.

Magneteisen überzogen, bestände; eine Behauptung, welche Rammelsberg (1) mit Recht unter die Curiosa verweist.

A. v. Inostranzeff (2) publicirt umfassende mikroskopische und chemische Untersuchungen behufs Studiums der Dolomitisirung. Sedimentgesteine. Dolomit, Kalkstein, Dolomitisirung.

1. Wilmanstrand, Finnland, von M. Rebinder analysirt. Grobkörnig, gelblich. Zwischen den Kalkspathkörnern, die Zwillingsstreifen erkennen lassen, liegen Serpentinkörner, von einer Rinde, wahrscheinlich Hornblende und Magneteisen, eingerahmt. — 2 und 3. Ruskyala, Finnland, P. Pusirewsky. Theils vollkommen weiſs (Nr. 2), theils graulich-weiſs mit dunkeln Adern (Nr. 3). Die Kalkkörner sind gestreift, fremde Einschlüsse von mikroskopischer Kleinheit fehlen fast ganz, an makroskopischen treten Kalk-, Eisen- und Magnesiasilicate auf. — 4. Pusun-Sary, Finnland, A. Inostranzeff. Durch beigemengten Strahlstein und Glimmer grünlich oder gelblich gefärbt. Die Kalkspathkörner zeigen Zwillingstreifung. — 5. Gopunwara, Finnland, A. Inostranzeff. Die Kalkspathkörner zeigen nur theilweise die Zwillingsstreifung. Dazwischen Serpentineinschlüsse mit Bändern von stäbchenartiger Structur, die nach dem Verfasser an Eozoon Canadense erinnert. — 6. Kiwisari, Finnland, P. Pusirewsky. Grobkörnig, weiſs, zuweilen dunkel gestreift. Nur ein Theil der Kalkspathkörner zeigt Streifung; Einschlüsse fehlen meist ganz. — 7. Kjapjasjelga, Gouvernement Olonets, A. Inostranzeff. Schwarz und abfärbend durch Kohletheilchen, welche an den Grenzlinien der Kalkkörner, die keine Streifung zeigen, vertheilt sind. — 8. Tiodia, Olonets, A. Stuckenberg. Weiſs. Die Körner ohne Streifung, an Einschlüssen treten Quarz und etwas Eisenoxyd auf. — 9. Tschewscha-Selga, Padosee, Olonets, M. Rebinder. Das feinkörnige Gestein setzt sich aus Dolomitkörnern *ohne* Streifung und aus Quarzkörnern zusammen.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
CaO, CO_2	95·37	97·12	95·82	59·02	66·84	60·64	53·03	54·84	38·56
MgO, CO_2	—	2·09	2·34	1·85	29·65	35·30	41·95	44·21	31·68
FeO, CO_2	—	—	—	2·15	0·99	—	0·35	Spur	—
Unlöslich	5·01	0·84	1·64	36·87	2·35	3·92	4·13	1·07	29·74
Summe	100·38	100·05	99·80	99·89	99·83	99·86	99·46	100·12	99·98

Berechnet man mit Uebergehung der übrigen Bestandtheile den Gehalt an Dolomit und Kalkspath, so ergeben die Gesteine:

(1) Zeitschr. geol. Ges. 24, 550. — (2) Min. Mitth. 1872, 45; Jahrb. Min. 1872, 973.

Dolomit, Kalkstein, Dolomitisirung.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Kalkspath	100	95·38	94·79	93·97	33·09	19·40	3·25	2·22	1·19
Dolomit	—	4·62	5·21	6·03	66·91	80·60	96·75	97·78	98·81.

Aus dem Umstande, dafs die reinen Kalke Zwillingsstreifung zeigen, die reinen Dolomite keine, die Mischlingsgesteine je nach der Menge ihres Kalkgehaltes, schliefst Inostranzeff, dafs diese Streifung dem Kalkspath eigen und dafs die *Dolomitisirung auf einer mechanischen Beimengung ungestreifter Dolomitkörner, nicht auf isomorpher Vertretung des Kalkes durch Magnesia beruht.* Ferner stellte der Verfasser Experimente an, ob sich etwa bei erhöhtem Drucke dichte Kalke in körnige umwandeln. Obgleich dieselben kein positives Resultat in dieser Richtung ergaben, so wurde doch eine anderweitige Beobachtung unabsichtlich gewonnen. Es zersprangen nämlich Glasröhren, die neben Wasser das Carbonat enthielten, auffallend bald und schneller als gleiche, nur mit Wasser gefüllte. Hiernach sucht der Verfasser die sprengende Ursache in Kohlensäure, welche aus dem Carbonat durch die aus dem Anätzen des Glases abgeschiedene Kieselsäure entwickelt wird. Er bringt hiermit den Reichthum an accessorischen Bestandtheilen in reinem Kalke, dem leichter angreifbaren Carbonat, das Fehlen derselben im Dolomit in Zusammenhang. Ein Versuch, die Zwillingsstreifung des Kalkes durch allseitigen Druck in geschlossenen Glasröhren hervorzurufen, mislang ebenfalls, während einseitiger, durch eine Klemmschraube ausgeübter Druck sie sofort herbeiführte. — E. Reichardt (1) untersuchte einen Keuperdolomit mit Fischzähnen und Eisenkies der Gegend von Jena, wo er zur Cementfabrikation ausgedehnte Verwendung findet. Die Analyse ergab kein Cl und PO_5, dagegen 0·175 Proc. FeS_2. Die Kieselsäure ist als SiO_3 berechnet :

(1) Dingl. pol. J. **209**, 219; Arch. Pharm. [2] **149**, 199.

	CaO, CO_2	MgO, CO_2	CaO, SO_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	NaO	KO	SiO_3	Summe
In HCl löslich:	49·84	26·96	0·34	3·83	4·17	0·22	0·40	0·35	2·96	89·07.

	KO, SiO_3	NaO, SiO_3	MgO, SiO_3	CaO, SiO_3	Fe_2O_3, SiO_3	Al_2O_3, SiO_3	Summe
„ „ unlöslich:	0·26	0·47	0·46	2·01	0·95	3·04	7·19.

Gesammtsumme einschliefslich 3·26 Proc. Sand und 0·66 HO = 100·18.

Dolomit, Kalkstein, Dolomitisirung.

Ein gelblicher Kalk aus dem Grünsand von Grandpré, Ardennen, enthält nach E. Nivoit und E. Letrange (1):

HO[1])	HO[2])	X[3])	Fe_2O_3	$CaCO_3$	$MgCO_3$	Summe
1·00	2·75	5·50	15·75	74·00	1·00	100

[1]) hygroskopisch. — [2]) gebunden. — [3]) Sand und Thon.

E. Jannettaz (2) analysirte einen tertiären Kalkstein von Issy bei Paris, der sich durch hohen Strontiangehalt auszeichnet:

$CaCO_3$	$SrCO_3$	$BaCO_3$	X[1])	Al_2O_3	HO	Summe
75·0	20·0	0·5	4·0	0·6	0·4	100·5.

[1]) Thon.

E. Nivoit und E. Letrange (3) untersuchten mehrere französische Gesteine.

1. Mergelkalk (Astartenkalk) von Champigneulles bei Grandpré, Ardennen. — 2. Mergel (Kimmeridgethon) von Grandpré. — 3. Thon (Gault) von Grandpré. — 4. Feuerfester Sand (Diluvium) von Chesne, Dép. Eure. — 5. Thoniger Mergel (Astartenkalk) von Saint Denis bei Chesne, Dép. Eure.

	HO[1])	X[2])	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	PO_5	SO_3	Y[3])	Summe
1.	2·70	29·00	25·67	2·95	4·01	35·17	0·10	—	—	0·40	100
2.	5·25	14·50	61·00		6·50	12·00	—	0·12	—	0·63	100
3.	4·50	7·00	58·50[4])	13·50	8·33	5·23	1·37	—	0·10	1·47	100
4.	2·00	1·50	88·00	1·25	5·25	1·00	—	—	—	1·00	100.

[1]) Hygroskopisch. — [2]) Glühverlust. — [3]) Verlust. — [4]) Darunter 27·35 Quarz, die übrige an Al_2O_3 gebunden.

	X[1])	Y[2])	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	$CaCO_3$	$MgCO_3$	$CaSO_4$	SO_3[3])	PO_5	Cl	Summe
5.	3·39	75·83	2·12	1·06	4·51	3·91	0·36	2·38	0·15	0·04	0·06	98·81.

[1]) Wasser und organische Substanz. — [2]) Sand und durch Salzsäure unzersetzliche Silicate. — [3]) Nicht an CaO gebunden. Die in geringen Mengen auftretenden Alkalien wurden nicht bestimmt.

(1) Ann. min. [7] 1, 98. — (2) Bull. soc. géol. de France [2] 29, 41. — (3) Ann. min. [7] 1, 100.

Thon, Löſs.

Einer Arbeit von A. Hilger und F. Nies (1) über den Röth Unterfrankens und seinen Bezug zum Weinbau entnehmen wir die folgenden Analysen :

1. Röth von Thüngersheim bei Würzburg; 2. Wellendolomit ebendaher; A. in Salzsäure löslich; B. in Salzsäure unlöslich.

		SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	NaO	KO	$CaCO_3$	$MgCO_3$	H_3PO_4
1.	A.	0·024	—	1·726	—	—	—	Spur	0·416	4·821	0·021	0·561
	B.	82·761	4·165	—	1·246	1·246	0·016	0·061	2·461	—	—	—
2.	A.	Spur	Spur	15·160	—	—	—	—	0·002	30·560	16·240	0 001
	B.	26·245	6·124	—	5·814	—	—	0·024	0·041	—	—	—

Außerdem in 1. A. : H_2SO_4 0·014; in 1. : Glühverlust 1·246. — Summen : 1. A. = 7·583 [1]); 1. B. = 91·956 ; 2. A. = 61·968 ; 2. B. = 38·248.

[1]) Im Original steht fälschlich : 9·044. In Nr. 1 ist außerdem MnO und MnO_2 enthalten.

P. de Gasparin (2) analysirt einen durch seine Fruchtbarkeit berühmten Thon der Umgegend von Nîmes, Gard. Die physikalische Untersuchung ergab 1·85 Proc. gröbere Bruchstücke, 50·35 Sand und 47·80 abschlämmbare Stoffe. Die chemische Analyse lieferte folgende Werthe :

X[1])	$CaCO_3$	$MgCO_3$	KO	NaO	Fe_2O_3	Al_2O_3	HO	PO_5	Y[2])	Summe
58·960	27·840	0·890	0·225	0·105	4·350	2·030	1·450	0·146	4·004	100.

[1]) In Königswasser unlöslich. — [2]) Organische Stoffe und unbestimmte Säuren.

Th. Petersen (3) fand im Offenbacher Septarienthon (Rupelthon) außer Spuren von PO_5, TiO_2, MnO und Cl, sowie kleinen Krystallen von Eisenkies und Gyps :

X[1])	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	KO	NaO	Y[2])	SO_3	CO_2	Z[3])
23·31	34·80	14·65	2·07	3·08	3·28	4·40	2·08	0·61	0·65	0·11	5·02	6·40.

In Summe 100·38. — [1]) Quarzsand. — [2]) Eisenkies. — [3]) Wasser und organische Substanz. Bei 110° war 19·70 HO entwichen.

Im Anschlusse an die Untersuchungen F. Sandberger's und W. Wicke's (4) über Löſs analysirte A. Hilger (5)

(1) A. Hilger und F. Nies, Mittheilungen aus dem chem. Laboratorium u. s. w. Würzburg, 84; Jahrb. Min. 1874, 324. — (2) Compt. rend. 74, 1180. — (3) 12. Bericht des Offenbacher Vereins für Naturkunde in Jahrb. Min. 1872, 540; Chem. Centr. 1873, 51. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1869, 1275. — (5) A. Hilger und F. Nies, Mittheilungen aus dem chem. Laboratorium u. s. w. Würzburg, LXIII.

mehrere Proben des frischen Gesteins, sowie der aus demselben hervorgegangenen Verwitterungsböden. Thon, Löfs.

1. Sog. Thallöfs (aus Buchten des Mainthales) von der Zeller Ziegelhütte bei Würzburg. — 2. Sog. Berglöfs (auf dem Plateau abgelagert) von den Häugler Höfen bei Heidingsfeld unweit Würzburg. — 3 und 4. In Salzsäure lösliche Bestandtheile der Böden aus 1 und 2. — 5. In Salzsäure lösliche Bestandtheile der sog. Löfskindchen von Erlabrunn bei Würzburg.

	$CaCO_3$	$MgCO_3$	PO_5	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO[1]	MgO[1]	KO	NaO
1.	25·24	4·10	0·26	55·62	3·26	6·42	1·26	0·52	1·56	1·40
2.	20·64	3·69	0·31	58·29	4·62	5·31	2·67	1·24	2·16	0·91
3.	30·67	1·62	0·16	—	—	—	—	—	1·02	—
4.	28·24	0·84	0·09	—	—	—	—	—	1·25	—
5.	60·26	14·24	0·012	—	3·60	—	—	—	0·024	—

[1]) An SiO_2 gebunden. Ferner SO_3: in 1. 0·26; 2. 0·71; 3. 3·26; 4. 2·17. Cl, als NaCl: in 1, 0·042; 2. 0·031; 3. 0·21; 4. 0·41.

Potier und Douvillé (1) unterwarfen zwei Quarzsande, a. röthlich von Houlbec, b. grünlich von Blaru aus dem Departement Seine-et-Oise, welche einen auffallend hohen Gehalt an Alkalien zeigen, der Analyse: Sand.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	KO	NaO	X[1])	Summe
a.	92·00	2·38	1·00	0·88	1·40	1·13	1·00	99·19
b.	92·33	2·67	1·00	0·67	1·34	0·96	1·00	99·97.

[1]) Glühverlust.

Nach einer Analyse O. Silvestri's (2) besteht der Saharasand aus 91·2 Proc. kieseligen Theilen, 8·0 $CaCO_3$, 0·5 NaCl und 0·3 organischer Substanz bei einem spec. Gewicht = 2·5242.

Nach A. Scacchi (3) hauchten die durch die Fumarolen bei der Vesuveruption vom April 1872 zersetzten und stark nach Salzsäure riechenden Schlacken fast immer auch Flufssäure aus. — S. de Luca (4) liefert sehr vollständige Emanationen.

(1) Compt. rend. 74, 1262. — (2) Gazz. chim. ital. 1872, 87; Compt. rend. 74, 998 (hier mit Fehler in der Analyse!). — (3) Nach einer Notiz J. Roth's in Zeitschr. geol. Ges. 24, 505. — (4) Compt. rend. 74, 536; Ann. chim. phys. [4] 26, 289; Instit. 1872, 57.

Emanationen. Analysenreihen der Gasexhalationen der Solfataren von Puzzuoli.

Die Analysen A. beziehen sich auf Gas, das 3 m unter der äufseren Oeffnung der grofsen Solfatara gesammelt wurde. Die Aufsammlung geschah in einem Systeme von zwölf Recipienten, die so mit einem Aspirator in Verbindung standen, dafs Nr. 1 dem Innern, Nr. 12 dem Aspirator am nächsten war. Zur Condensation und Absorption des, wie die nächsten Versuche zeigen, in Mengen an der Zusammensetzung der Exhalationen theilnehmenden Wasserdampfes diente Abkühlung und die Anwendung von Trockenröhren. Da die Analysen der 8 dem Aspirator am nächsten liegenden Recipienten einen um so geringern Gehalt an Luft zeigen, je mehr sie sich der Aufsammlungsstelle der Gase nähern, so schliefst Luca wohl mit Recht, dafs diese Gasart den Exhalationen selbst vollkommen fremd ist. — Das Material zu den Analysen B. wurde auf gleiche Weise 0·5 m unter der äufseren Oeffnung der grofsen Fumarole gesammelt. Die Luft, die hier schon in Menge auftritt, ist offenbar eingedrungene Atmosphäre. — Die Analysen C. und D. beziehen sich auf die Gase, welche 0·5 m von der äufseren Oeffnung entfernt aufgesammelt wurden und zwar C. in luftleer gemachten, D. in vorher mit Wasser gefüllten Gläsern. Da die Temperatur an diesem Punkte mehr als 112° betrug, schlug sich in gewöhnlicher Temperatur der Wasserdampf nieder, wodurch sich der Inhalt der Röhren C. von 70 bis 80 cbcm auf 3 bis 4 cbcm, der der Röhren D. auf 6 bis 7 cbcm verminderte, Beweis des bedeutenden Antheils, den Wasserdampf an der Zusammensetzung der Exhalationsgase nimmt. — E. und F. betreffen Gase von Nebenfumarolen, nach derselben Methode, wie A. und B. aufgefangen und mit derselben Nummerbezeichnung. Das schlechthin als „Luft" bezeichnete Gas enthält weniger O als die Atmosphäre, wie die unter Columne O verzeichneten Bestimmungen des Gehaltes an O beweisen, jedenfalls das Resultat des Verbrauchs von O zur Oxydation beigemengter Stoffe. — Die Analysenreihen G. und H. endlich beziehen sich auf die Luft zweier Tuffgrotten im Solfatarenkrater, deren eine 45° (G.), die andere 35° (H.) zeigte. Die mit a bezeichneten Proben sind 1·5 m hoch über dem Boden der Höhlen, die mit b 0·5 m hoch aufgefangen worden. Hiernach würden die tieferen Luftschichten weniger Kohlensäure enthalten, als die höheren.

		CO_2	SO_2	HS	Luft	O	Summe
A.	1.	99·1	—	0·9	0·0	—	100·0
	2.	99·0	—	0·9	0·0	—	99·9
	3.	99·1	—	0·8	0.0	—	99·9
	4.	94·2	—	1·0	4·6	—	99·8
	5.	82·1	—	0·2	17·5	—	99·8
	6.	74·4	—	0·3	25·0	—	99·7
	7.	68·1	—	0·4	31·3	—	99·8
	8.	65·0	—	0·2	34·5	—	99·7

		CO_2	SO_2	HS	Luft	O	Summe
B.	1.	15·9	0·6	—	83·1	—	99·6
	2.	15·8	0·5	—	83·1	—	99·4
	3.	15·7	0·6	—	83·3	—	99·6
	4.	13·5	0·4	—	86·0	—	99·9
	5.	13·6	0·5	—	85·5	—	99·6
	6.	12·5	0·4	—	87·0	—	99·9
C.	1.	6·8	0·2	—	92·8	—	99·8
	2.	7·2	0·3	—	92·2	—	99·7
D.	1.	5·5	0·1	—	94·3	—	99·9
	2.	5·2	—	—	94·6	—	99·0
	3.	4·8	0·1	—	95·1	—	100·0
E.	1.	8·7	—	0·3	90·8	15·3	99·8
	2.	8·4	—	0·2	91·0	15·3	99·6
	3.	6·5	—	—	93·4	16·2	99·9
	4.	5·4	—	—	94·4	16·5	99·8
	5.	5·0	—	—	94·8	17·9	99·8
	6.	5·1	—	—	94·8	16·0	99·9
F.	1.	6·9	—	0·5	92·3	16·2	99·7
	2.	6·9	—	0·3	93·1	16·7	100·3
	3.	6·0	—	0·1	93·8	16·7	99·9
	4.	6·1	—	—	93·7	17·3	99·8
	5.	5·4	—	—	94·4	17·6	99·8
	6.	4·4	—	—	95·5	17·8	99·9
G a.	1.	4·2	—	0·2	95·5	—	99·9
	2.	4·5	—	0·1	95·3	—	99·9
	3.	4·7	—	—	95·3	—	100·0
	4.	4·0	—	0·1	95·9	—	100·0
G b.	1.	3·1	0·1	—	96·7	—	99·9
	2.	3·0	—	—	96·9	—	99·9
	3.	2·4	—	0·1	97·5	—	100·0
	4.	2·6	—	—	97·3	—	99·9
H a.	1.	5·7	—	—	94·3	—	100·0
	2.	5·9	—	0·1	94·0	—	100·0
	3.	5·9	—	0·2	93·8	—	99·9
	4.	6·2	—	0·1	93·7	—	100·0
H b.	1.	4·3	—	—	95·6	—	99·9
	2.	4·4	0·1	—	95·5	—	100·0
	3.	5·0	—	—	95·0	—	100·0
	4.	5·1	—	—	94·9	—	100·0.

Unter den spurenweise auftretenden Stoffen ist Schwefelarsen, das sich noch in 10 m Entfernung von der Mündung der grofsen Fumarole in der Atmosphäre nachweisen

Emanationen. läfst; aufserdem Eisen- und Ammoniakchloride und Sulfate. — In einer Note macht Boussingault auf die Identität dieser Gasexhalationen mit denen der Andenvulcane aufmerksam. — Gorceix (1) publicirt Analysen der Gasexhalationen aus den vulcanischen Gebieten Italiens.

1. Grofse Solfatara, Juli 1867; 2. Chiatamone; 3. bis 5. Castellammare, und zwar 3. Acqua ferrata del Posillo, 4. Acq. ferrata e solforea, 5. Acq. media (?); 6. Telese, Bad; 7. bis 12. San Germano. Die Buchstaben A. bis E. beziehen sich auf einen Compt. rend. 54, 531 publicirten Plan der Exhalationsstellen, N. entstammt einem in diesem Plane nicht angegebenen Punkte; 13. Torre del Greco. Gas über dem Strom von 1694 gesammelt; 14. bis 16. Grotta di Zolfo, und zwar 14. aus dem äufseren Theil, 15. aus dem Innern, 16. vollständige Analyse der beiden Gase. Die beiden unten verzeichneten Quellen der Arbeit enthalten einige nicht immer lösbare Widersprüche.

	SH	CO_2	O	N	C_2H_4	Summe[1])	Temp.
1.	7·0	88·8	0·7	4·5	—	101·0	115°
2.	—	82·1	1·7	16·2	—	100·0	27·2°
3.	—	29·1	0·7	70·2	—	100·0	27°
4.	3·1	44·4	0·2	52·2	—	99·9	26°
5.	Spur	70·8	0·6	29·6	—	101·0	25°
6.	5·1	90·4	0·5	4·0	—	100·0	24°
7. A.	—	83·3	4·1	12·6	—	100·0	—
8. B.	Spur	86·9	2·0	11·1	—	100·0	96°
9. C.	Spur	41·4	12·0	47·6	—	101·0	—
10. D.	—	31·7	12·9	55·4	—	100·0	85°
11. E.	Spur	29·5[2])	13·2	57·3	—	100·0	—
12. N.	—	60·8	7·6	32·6	—	101·0	—
13.	—	90·2	0·8	6·2	2·8	100·0	—
14.	5·0	87·7	0·8	6·5 (N + C_2H_4)		100·0	27°
15.	5·7	87·8	0·7	5·7 (N + C_2H_4)		99·9	—
16.	92·3 (SH + CO_2)		0·5	2·7	4·3	99·8	—

1) Die Summen 101 beruhen vermuthlich auf Fehlern in den Posten. — 2) in Compt. rend. fälschlich 39·5.

Ferner veröffentlicht Derselbe (2) eine Fortsetzung (3) seiner Untersuchungen der auf Santorin sich entwickelnden Gase.

(1) Compt. rend. 75, 154; Ann. chim. phys. [4] 25, 559. — (2) Compt. rend. 75, 270. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1870, 1875 u. 1876.

1. Fumarole 200 m vom Kegel des Georg; 2. und 3. Fumarole im intercollinen Raum zwischen einem Lavastrom und dem Kegel des Georg; 4. bis 13. Vulcanobucht, nahe der katholischen Kapelle. Salziges Wasser mit rostfarbenem Absatze; 14. und 15. Georgsbusen. Leicht milchiges Wasser; 16. Nicolausbusen; 17 bis 21. Exhalationen im Meer, wenig entfernt vom ehemaligen Quai (1); am 25. December 1869 war die Gasentwickelung vollständig, am 21. Mai 1870 fast vollständig verschwunden; 22. vom Fufs des Georg; 23. aus dem Meerwasser an der Ostseite des Stromes von 1861 aufgesammeltes Gas. Emanationen.

		HCl	SO_2	CO_2	HS	O	N	C_2H_4	H	Summe	Temp.
1.	12. April 1870.	19·4	12·0	68·5	—	—	—	—	—	99·9	115°
2.	„ „ „	1·0	0·4	98·5	—	—	—	—	—	99·9	110°
3.	„ „ „	28·4 (HCl, SO_2, CO_2)			—	14·0	57·3	—	—	99·7	—
4.	24. Dec. 1869	—	—	90·0	—	0·9	9·1	Bisweilen Spur (4.–6.)	—	100·0	60°
5.	25. „ „	—	—	89·6	—	0·9	9·4		—	99·9	50°
6.	9. April 1870	—	—	79·1	—	0·5	20·4		—	100·0	54°
7.	12. „ „	—	—	87·0	—	—	12·7	0·3	—	100·0	55°
8.	13. „ „	—	—	77·3	—	—	22·6	Bisweilen Spur (8.–13.)	—	99·9	49°
9.	„ „ „	—	—	71·5	—	—	28·5		—	100·0	49°
10.	„ „ „	—	—	75·6	—	—	24·4		—	100·0	49°
11.	„ „ „	—	—	84·7	—	—	15·3		—	100·0	49°
12.	22. Juni 1870	—	—	97·1	—	—	2·9		—	100·0	49°
13.	14. Oct. 1871	—	—	95·9	—	0·5	3·4		—	99·8	49°
14.	9. April 1870	—	—	96·2	Spur	0·2	3·5	Spur	—	99·9	19°
15.	23. „ „	—	—	98·8	Spur	0·4	1·8	Spur	—	101·0	19°
16.	21. Mai 1870	—	—	97·6	—	0·4	1·9	0·1	—	100·0	30°
17.	24. Oct. 1869	—	—	86·0	—	1·0	13·0	—	—	100·0	30°
18.	9. April 1870	—	—	43·7	—	2·7	53·6	—	—	100·0	28° (18.–19.)
19.	„ „ „	—	—	52·1	—	2·0	46·9	—	—	101·0	
20.	12. „ „	—	—	37·4	—	1·7	59·8	1·0	—	99·9	—
21.	23. „ „	—	—	78·0	—	0·5	21·5	—	—	100·0	46°
22.	December 1870	—	—	63·3	—	6·5	28·6	0·5	0·8	99·7	—
23.	?	—	—	25·5	—	10·1	64·3	—	—	99·9	—

O. Silvestri (2) untersuchte ein mit Staub überladenes Regenwasser, das am 9. bis 11. März 1872 in Sicilien fiel. Nach viertelstündigem Stehen setzte 1 l 3·3 g Staub ab. Das abfiltrirte *Wasser* enthielt im l neben 1000 g Wasser und Spuren von Fe und K an g : Wasseruntersuchungen. Atmosphärische Niederschläge.

(1) Hoffentlich ist diese unsere Interpretation des nicht ganz klaren Textes die richtige. — (2) Gazz. chim. ital. 1872, 33; Compt. rend. 74, 991 (hier mit mehrfachen Fehlern).

Atmosphärische Niederschläge.	$CaO, 2CO_2$	$MgO, 2CO_2$	CaO, SO_3	NaO, SO_3	NaCl	X[1])	Summe
	0·129	0·035	0·041	0·009	0·321	0·163	0·698.

[1]) Organische Substanz.

Das Wasser, welches ein spec. Gew. = 1·00069 besaſs, entwickelte beim Kochen 19·5 cbcm Gas pro l, das aus 83·959 Proc. N, 13·070 Proc. O und 2·971 Proc. CO_2 bestand. Im abgesetzten *Staube* (spec. Gew. = 2·5258) fanden sich 75·08 Proc. thoniger, durch Eisenoxyd gelb gefärbter Theile, 11·65 Proc. $CaCO_3$ und 13·19 Proc. organischer Substanzen. Das Mikroskop zeigte neben Fragmenten thierischer und pflanzlicher Organismen mehrere Species Diatomeen und Infusorien. — Ueber einen gleichen Staubregen, der in der Nacht vom 19. zum 20. April in mehreren Theilen Italiens beobachtet wurde, berichtet P. Denza (1).

Seewasser. C. Bender (2) analysirte das dem Liebfrauensee in Kissingen entströmende Gas, das gelegentlich für Kohlensäure oder Sumpfgas gehalten worden war. Es bestand aus 84·6 N und 15·4 O. Das im Seewasser absorbirte Gas enthielt 74·7 N und 25·3 O, so daſs man, wenn man sich gleiche Theile des absorbirten und des sich entwickelnden Gases gemengt denkt, die Zusammensetzung der atmosphärischen Luft erhält. Die Quellwässer reiſsen offenbar dieselbe in ihren unterirdischen Kanälen mit sich fort und entbinden sie bei eingetretener Stagnation im See. — N. Geleznov (3) veröffentlicht von Iwanow ausgeführte Analysen des Wassers und des Schlammes vom *Mainaksee* in der Krim. Von der Reproduction der Schlammanalyse sehen wir ab, da sie für uns uncorrigirbare Fehler enthält. Das Wasser enthielt :

NaCl	MgCl	$CaSO_4$	$MgSO_4$	MgBr	HO	Summe	Spec. Gew.
10·425	0·852	0·364	1·133	0·0078	87·2182	100	1·112

Auſserdem Spuren von KCl.

(1) Compt. rend. 74, 1268. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 842. — (3) N. Petersb. Acad. Bull. 17, 567.

Als die Ursache der rothen Färbung, welche verschiedene Salzseen zeigen (am wenigsten der Mainaksee), wurden pflanzliche Organismen erkannt.

C. Aeby (1) publicirt 25 Analysen der Trinkwässer von *Magdeburg* und *Bern*. — W. Heraeus (2) untersuchte die Wässer der Neustadt *Hanau* namentlich auf ihren Gehalt an organischen Substanzen; F. Fischer (3) 45 Brunnenwässer der Stadt *Hannover*. Der Letztere kommt zu dem Resultate, dafs *keines* derselben als gut bezeichnet werden könne, die Mehrzahl derselben dagegen „*schlecht, ja sehr schlecht*" sei. — E. v. Meyer (4) analysirte die Quellengase der Ottilienquelle des *Inselbades* bei *Paderborn* und vergleicht die Resultate Seiner Analyse mit den im Jahre 1865 durch Carius (5) gewonnenen Zahlen, sowie mit den Witting's aus dem Jahre 1844. Da die therapeutische Wirkung angeblich auf der durch die älteste Analyse bewiesenen *Abwesenheit des Sauerstoffs* beruhen soll, so würde nach den veränderten Zahlen der neueren Analysen der Werth der Gase bedeutend reducirt sein. Die hier nicht reproducirten Analysen v. Meyer's beziehen sich auf die Luft des Inhalationszimmers.

Quell- und Trinkwässer. Deutsche.

1 bis 3. v. Meyer; Mittel aus zwei Analysen: 1. Gas aus der Quelle am 11. August 1872; 2. Gas, im Anstaltsgasometer aufgefangen am 31. August 1872; 3. Gas ebendaher am 1. September. — 4. Carius 1865. — 5. Witting 1844.

	1.	2.	3.	4.	5.
CO_2	2·34	2·54	2·85	2·90	3
O	19·21	18·93	18·98	6·74	—
N	78·45	78·53	78·17	90·36	97.

Nach zwanzigjährigem Intervall (6) hat R. Fresenius (7) die Mineralquellen zu Bad *Ems* von Neuem untersucht. Ein

(1) J. pr. Chem. [2] 5, 206. — (2) Arch. Pharm. [3] 2, 307. — (3) Aus Hannoverisches Wochenblatt für Handel und Gewerbe in Dingl. pol. J. 206, 495. — (4) J. pr. Chem. [2] 6, 361. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1866, 987. — (6) Vgl. Jahresber. f. 1851, 652. — (7) J. pr. Chem. [2] 6, 53.

Deutsche. Vergleich dieser unten reproducirten neuen Analysen mit den früheren ergiebt, dafs sich der Gesammtcharakter der Thermen *nicht* geändert hat. Die festen Bestandtheile haben im Kränchen, im Fürstenbrunnen und Kesselbrunnen etwas zugenommen (entsprechend um 0·11; 0·04; 0·03), in der neuen Badequelle um ein Geringes (0·03) abgenommen, die freie Kohlensäure hat sich beim Kränchen und der neuen Badequelle etwas vermindert, beim Fürstenbrunnen und Kesselbrunnen dagegen vermehrt.

1. Kränchen. 2. Fürstenbrunnen. 3. Kesselbrunnen. 4. Neue Badequelle. In 1000 Theilen:

	1.	2.	3.	4.
Kohlens. Natron	1·398814	1·439520	1·406353	1·450988
„ Lithon	0·002598	0·002784	0·003600	0·003472
„ Ammoniak	0·001613	0·001708	0·004873	0·005635
Schwefels. Natron	0·033545	0·017060	0·015554	0·041500
Chlornatrium	0·983129	1·011084	1·031306	0·927150
Bromnatrium	0·000340	0·000350	0·000454	0·000480
Jodnatrium	0·000022	0·000022	0·0000035	0·000004
Phosphors. Natron	0·001459	0·001467	0·000540	0·000368
Schwefels. Kali	0·036773	0·048512	0·043694	0·044151
Kohlens. Kalk	0·150121	0·150708	0·152504	0·153080
„ Strontian	0·001806	0·001907	0·001398	0·001168
„ Baryt	0·000339	0·000342	0·001014	0·000801
„ Magnesia	0·135834	0·134902	0·119753	0·138042
„ Eisenoxydul	0·001442	0·001388	0·002362	0·002889
„ Manganoxydul	0·000125	0·000131	0·000251	0·000242
Phosphors. Thonerde	0·000116	0·000117	0·000200	0·000209
Kieselsäure	0·049742	0·049958	0·048540	0·047472
Summe	2·798257	2·862405	2·8323995	2·817601
Halbgeb. Kohlensäure	0·730974	0·737835	0·719147	0·747845
Freie „	1·089967	1·029536	0·930177	0·746261
Summe	4·559198	4·629776	4·4817175	4·311707
Quellentemperatur	35·36°	39·42°	46·64°	50·04°
Gleichzeitige Lufttemperatur	17·5°	17·5°	15°	14°
Specifisches Gewicht	1·00308	1·00323	1·003028	1·00300
Lufttemperatur	16·9°	16·9°	17°	17°
Wassermenge in 1′	1·375	2·853	20	?

Die Wassermenge der neuen Badequelle war mit den zu Gebote stehenden Mitteln unbestimmbar: ein lange Zeit fortgesetztes Auspumpen von 1600 l pro 1′ ergab keine Erschöpfung der Quelle.

Die Berechnung der kohlens. Salze als wasserfreie Bicarbonate ergiebt : Deutsche.

	1.	2.	3.	4.
Doppeltkohlens. Natron	1·979016	2·086607	1·989682	2·052761
„ „ Lithion	0·004047	0·004489	0·005789	0·005586
„ „ Ammoniak	0·002852	0·002510	0·007140	0·008215
Schwefels. Natron	0·033545	0·017060	0·015554	0·041500
Chlornatrium	0·968129	1·011084	1,031306	0·927149
Bromnatrium	0·000840	0·000350	0·000454	0·000480
Jodnatrium	0·000022	0·000022	0·0000085	0·000004
Phosphors. Natron	0·001459	0·001467	0·000540	0·000368
Schwefels. Kali	0·086773	0·048512	0·043694	0·044151
Doppeltkohlens. Kalk	0·216174	0·217019	0·219605	0·220435
„ „ Strontian	0·002543	0·002477	0·001845	0·001516
„ „ Baryt	0·001026	0·001030	0·001241	0·000981
„ „ Magnesia	0·206985	0·205565	0·182481	0·210350
„ „ Eisenoxydul	0·001969	0·001897	0·003258	0·003985
„ „ Manganoxydul	0·000172	0·000181	0·000380	0·000384
Phosphors. Thonerde	0·000116	0·000117	0·000200	0·000209
Kieselsäure	0·049742	0·049953	0·048540	0·047472
Summe	3·519231	3·600640	3·5516465	3·565446
Freie Kohlensäure	1·039967	1·029536	0·980171	0·746261
Summe	4·559198	4·629776	4·4817175	4·311707.

Der Kohlensäuregehalt, auf Volumina berechnet, ergiebt bei Quellentemperatur und Normaldruck an cbcm in 1000 cbcm Wasser :

	1.	2.	3.	4.
Freie Kohlensäure	597·48	599·35	553·14	448·5
„ und halbgebundene Kohlensäure	1011·68	1026·2	980·3	897·97.

An unwägbaren Bestandtheilen enthielten alle Quellen BO_3, Cs, Ru, Fl, N; Nr. 3 und 4 außerdem HS. — G. C. Wittstein (1) analysirte die zum Kainzenbade bei Partenkirchen, Bayern, gehörige *Gutiquelle*. Er fand in 1000 Theilen :

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. 31, 198.

KO	NaO	AmO	CaO	MgO	FeO	HS	CO_2
0·023666	0·252850	0·003538	0·045500	0·008690	0·000560	0·017885	0·409557
SO_3	S_2O_2	Cl	PO_5	SiO_2	Organ. Subst.	Summe	
0·050810	0·000296	0·014947	0·000933	0·012000	0·048437	0·889669	

Deutsche. Zu Salzen vereinigt ergeben diese Zahlen :

Schwefels. Kali	0·043724
„ Natron	0·054740
Unterschwefligs. Natron	0·000489
Chlornatrium	0·024710
Phosphors. Natron	0·002146
Doppeltkohlens. Natron	0·516584
„ Ammoniak	0·009589
„ Kalk	0·117130
„ Magnesia	0·027809
„ Eisenoxydul	0·001018
Freie Kieselsäure	0·012000
Freie Kohlensäure	0·010042
Freier Schwefelwasserstoff	0·017885
Organische Substanz	0·048437
Summe	0·886303.

Außerdem Spuren von Li, Ba, Br, NO_5 und BO_3.

Die Wassermenge der Quelle beträgt 1⅞ bayerische Maſs (2 l) pro Minute, ihre Temperatur 6·56° bei — 1·56° Lufttemperatur, endlich das spec. Gew. 1·000674 bei 15°.

Schweizer. A. Husemann (1) veröffentlicht Analysen der Quellen von *Tarasp* (Graubünden). Dieselben entspringen einem kalkhaltigen Thonschiefer (Bündner Schiefer), der von Serpentinen und Dioriten durchsetzt wird und reich an Gyps-, Quarz- und Kalkspatheinlagerungen ist. Wo er den Einwirkungen der Atmosphärilien ausgesetzt erscheint, giebt sein Gehalt an Eisenkies zur Bildung von Vitriol, Bittersalz u. s. w. Veranlassung.

1. St. Luciusquelle, früher groſse Salzquelle genannt. Ein Vergleich mit den früheren Analysen (2) ergiebt die Beständigkeit der Zusammensetzung während der letzten 30 Jahre. — 2. St. Emeritaquelle, früher kleine Salzquelle genannt. Die Identität der Zusammensetzung, des

(1) N. Jahrb. Pharm. **36**, 257. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1859, 842; f. 1865, 935.

spec. Gew., und die Nähe der Ausmündungen beweist, dafs die Quellen 1. und 2. einer gemeinsamen Wasserader ihren Ursprung verdanken. — 3. und 4. Bonifaciusquelle; 3. Wasser, am 28. Juli geschöpft, 4. Wasser, Ende August nach längerer Trockenheit aufgefangen. Wegen undichter Fassung liefs sich die Wassermenge nicht bestimmen. — 5. Carolaquelle. Ebenfalls undicht gefafst. Schweizer.

Die folgenden Analysen geben die Bestandtheile in 10000 Theilen an. Aufserdem enthielten 1, 2, 3, 4 und 5 Spuren organischer Substanzen, 1, 2, 3 und 4 solche von Ba, 1 und 2 solche von Ru, Cs und Th. Unter A. sind die Carbonate als einfache Salze, unter B. als Bicarbonate berechnet.

A.	1.	2.	3.	4.	5.
Schwefels. Kali	3·7969	4·0233	0·7150	0·7670	0·1310
„ Natron	21·0044	20·7192	2·3360	2·3960	0·5300
„ Magnesia	—	—	—	—	0·8560
Bors. Natron	1·7220	1·7630	—	—	—
Salpeters. Natron	0·0084	0·0077	—	—	—
Chlorlithium	0·0299	0·0266	0·0144	0·0144	—
Chlornatrium	36·7395	36·8595	0·3710	0·3910	0·2070
Bromnatrium	0·2118	0·2153	Spur	Spur	—
Jodnatrium	0·0085	0·0087	0·0030	0·0030	—
Kohlens. Natron	34·4372	34·5469	0·8727	8·8720	—
„ Ammoniak	0·4530	0·4502	0·0845	0·0845	—
„ Kalk	16·9993	16·9742	20·3480	19·9030	5·1360
„ Strontian	0·0053	0·0050	0·0057	0·0057	—
„ Magnesia	6·4295	6·4625	3·5200	3·5010	0·7160
„ Eisenoxydul	0·1556	0·1538	0·1770	0·1840	0·1370
„ Manganoxydul	0·0021	0·0021	0·0142	0·0142	Spur
Kieselsäure	0·0900	0·0910	0·1480	0·1450	0·1210
Phosphorsäure	0·0037	0·0040	0·0014	0·0014	—
Thonerde	0·0022	0·0021	0·0018[1])	0·0018	—
Summe der festen Bestandtheile	122·0993	122·3151	36·6127	36·2840	7·8340.
Direct bestimmt	122·2564	122·7412	36·4910	36·1700	7·7310
Freie und halbgebundene CO_2	23806·1	23572·3	17892·13	—	10326
Freie Kohlensäure (beide Bestimmungen in ccm auf Quellentemperatur und 0·760 m Druck reducirt)	10600·2	10340·3	10255·0	—	8921

[1]) Im Original steht fälschlich : 0·1018.

Schweizer.

A.	1.	2.	3.	4.	5.
Wassermenge in cbdm pro Minute :	871	1180	?	?	?
Datum der Messungen	28. Juli 71	28. Juli 71	28. Juli 71	Aug. 71	26. Juli 71
Temp. der Quelle	6·7°	6·7°	8·8°	?	7·5°
Entsprechende Lufttemperatur	20°	20·3°	18°	?	16°
Spec. Gew.	1·012347	1·012308	1·00482	1·00460	1·001006
bei der Temperatur	20°	20°	15°	15°	20°.

B.	1.	2.	3.	4.	5.
Schwefels. Kali	3·7969	4·0233	0·7150	0·7670	0·1310
„ Natron	21·0044	20·7192[1])	2·3360	2·3960	0·5300
„ Magnesia	—	—	—	—	0·8560
Bors. Natron	1·7220	1·7630	—	—	—
Salpeters. Natron	0·0084	0·0077	—	—	—
Chlorlithium	0·0299[2])	0·0266	0·0144	0·0144	—
Chlornatrium	36·7395	36·8595	0·3710	0·3910	0·2070
Bromnatrium	0·2118	0·2153	Spur	Spur	—
Jodnatrium	0·0085	0·0087	0·0030	0·0030	—
Doppeltkohlens. Natron	48·7319[3])	48·8871	12·5557	12·5549	—
„ Ammoniak	0·6606	0·6565	0·1232	0·1232	—
„ Kalk	24·4790	24·4428	29·3010	28·6600	7·3960
„ Strontian	0·0069	0·0065	0·0074	0·0074	—
„ Magnesia	9·7973	9·8476	5·3550	5·3350	1·0910
„ Eisenoxydul	0·2146	0·2121	0·2440	0·2540	0·1890
„ Maganoxydul	0·0029	0·0029	0·0196	0·0196	Spur
Kieselsäure	0·0900	0·0910	0·1480	0·1450	0·1210
Phosphorsäure	0·0037	0·0040	0·0014	0·0014	—
Thonerde	0·0022	0·0021	0·0018	0·0018	—
Summe der festen Best.	147·5105	147·7759	51·1965	50·6737	10·5210.

1) Im Original fälschlich 20·7102. — 2) Im Original fälschlich 0·2999. — 3) Im Original fälschlich 48·7310.

Oesterreichische.

Th. Langer (1) analysirte die Mineralquelle zu *Mattigbad* bei Mattighofen, Oberösterreich, und fand in 10 l an g neben Spuren von Thonerde :

SiO_2	CO_2	PO_5	SO_3	Cl	FeO	CaO	MgO	KO	NaO	X[2])
0·1578	7·6830[1])	0·0149	1·4565	1·3875	0·0826	1·3745	0·1954	0·3379	3·8452	0·3496.

1) Davon gebunden : 2·5377 g, halbgebunden 2·5377 g, frei 2·6076 g. — 2) Organische Substanz.

(1) Arch. Pharm. [3] 2, 304.

Hieraus berechnet Langer folgende Bestandtheile :

$CaO, 3PO_5$	CaO, SO_3	$CaO, 2CO_2$	$FeO, 2CO_2$	$MgO, 2CO_2$	$NaO, 2CO_2$	
0·0325	2·4761	0·8674	0·1836	0·6253	6·8429	
KCl	NaCl	SiO_2	X[1])	CO_2[2])	Summe	X[3])
0·5348	1·8682	0·1573	0·3496	2·6076	16·5453	11·4001.

[1]) Organische Substanz. — [2]) Frei. — [3]) Feste Bestandtheile bei 180° getrocknet.

Temperatur der Quelle 9°, Spec. Gew. = 1·00142 bei 11·25°.

Ueber Alaun als Verdampfungsrückstand der Solfatarenwasser von *Puzzuoli* vergleiche oben (1). Italienische.

L. Martin (2) untersuchte die Veränderungen, denen das Wasser von *Eaux-Bonnes* (Pyrenäen) im Contacte mit der Luft unterliegt. Französische.

Eine Arbeit A. Wanklyn's (3) über die Wässer *Londons* kritisirt die den officiellen Bekanntmachungen zu Grunde liegenden Untersuchungs- und Berechnungsmethoden. Aehnliche Zwecke verfolgt eine Publication H. Letheby's (4), welcher wir folgendes Analysenresultat entnehmen. Englische.

Während die erste Columne die Namen der verschiedenn Wasserversorgungscompagnien enthält, giebt 1. den Gesammtrückstand, 2. den Gehalt an Chlornatrium, 3. die Menge des zur Oxydation der organischen Stoffe nothwendigen Sauerstoffs, 4. den als Nitrat vorhandenen Stickstoff 5. denjenigen in Form von Ammoniak. In den mit A. bezeichneten Zeilen sind die Originalzahlen in Grains in der Gallone (5) enthalten, B. giebt die Umrechnung zu g in 10 l. — Die fünf ersten Gesellschaften liefern filtrirtes Themsewasser, die übrigen Quellwasser.

		1.	2.	3.	4.	5.
Grand Junction	A.	19·56	1·88	0·102	0·128	0·003
	B.	2·79	0·27	0·015	0·018	0·000
West Middlesex	A.	18·71	1·83	0·040	0·124	0·001
	B.	2·67	0·26	0·006	0·018	0·000
Southwark a. Vauxhall	A.	19·44	1·91	0·089	0·125	0·003
	B.	2·78	0·27	0·013	0·018	0·000
Chelsea	A.	19·48	1·87	0·093	0·136	0·003
	B.	2·78	0·27	0·013	0·019	0·000
Lambeth	A.	19·79	1·79	0·082	0·128	0·003
	B.	2·83	0·26	0·012	0·018	0·000

(1) Vgl. diesen Jahresber. S. 1143. — (2) Compt. rend. **74**, 968. — (3) Chem. News **25**, 159 u. 169. — (4) Chem. News **25**, 206. — (5) Englische Reichgallone zu 70000 Grains.

		1.	2.	3.	4.	5.
Kent	A.	27·69	2·56	0·010	0·215	0·000
	B.	8·96	0·37	0·001	0·031	0·000
New River	A.	19·19	1·68	0·032	0·132	0·001
	B.	2·74	0·24	0·004	0·019	0·000
East London	A.	20·39	2·10	0·060	0·143	0·001
	B.	2·91	0·30	0·009	0·020	0·000.

Afrikanische.

M. Braun (1) analysirte das Wasser der Thermen von *Hammam Meschoutin* (Bad der Verdammten). Die in den südlichen Vorbergen des Djebel Debahr in der Provinz Constantine, Algerien, gelegene, bereits von den Römern benutzte Quelle (Aquae tibilitinae) entströmt tertiären Sandsteinen aufgelagertem Kalksinter und liefert 6000 l Wasser von 97° in der Minute. Das Wasser enthält im l außer Spuren von Fl und Fe_2O_3:

NaCl	MgCl	KCl	CaCl	$CaSO_4$	$MgSO_4$	$NaSO_4$	$CaCO_3$
0·41560	0·07864	0·01839	0·01085	0·38086	0·00673	0·17653	0·25722

$MgCO_3$	$SrCO_3$	As[1])	SiO_2	X[2])	Summe
0·04235	0·00150	0·00050	0·07000	0·06000	1·52007[3]).

[1]) Als Metall bestimmt. — [2]) Organische Substanzen. — [3]) Die Summirung der Posten ergiebt gegenüber dieser Zahl eine kleine Differenz.

Die sich entwickelnden Gase enthalten 97·0 Proc. CO_2, 0·5 HS und 2·5 N.

Amerikanische.

A. H. Chester (2) fand in einer Mineralquelle zu *Scononda*, Oneida-County, New-York, folgende Stoffe, nach Grains in der Vereinigten-Staaten-Gallone (3) berechnet. Unter B fügen wir die Umrechnung in g auf 10 l bei:

	K	Na	Ca	Mg	FeO	Cl	SO_3	SiO_2	CO_2	HO	O[1])
A =	3·217	123·236	30·410	5·986	0·366	254·911	0·653	1·466	11·810	2·416	2·197
B =	0·55	21·14	5·22	1·02	0·06	43·72	0·11	0·25	2·03	0·41	0·38.

In Summe: 436,668 (74,90 g). Direct bestimmter Rückstand = 426,618 (73,19 g).

[1]) An Ca gebunden.

Hieraus berechnet Er folgende Salze:

	NaCl	KCl	MgCl	CaCl	CaO, 2 CO_2	FeO, 2 CO_2	CaO, SO_3	SiO_2	Summe
A =	313·287	6·134	23·696	69·153	20·916	0·906	1·110	1·466	436·668
B =	53·74	1·05	4·06	11·86	3·58	0·16	0·19	0·25	74·90.

(1) Zeitschr. geol. Ges. 24, 34. — (2) Am. Chemist [2] 3, 296. — (3) Die Vereinigte-Staatengallone zu 231 Kubikzoll enthält 58318 Grains.

Die Temperatur des Wassers betrug 53° F. (12°) bei 80° F. (27°) Lufttemperatur. Amerikanische.

Ferner unterlagen mehrere Quellen in *Saratoga,* New-York, der chemischen Analyse (1).

1. Glacier-Spouting-Spring, ein artesischer Brunnen von 297 Fuſs (89 m) Tiefe. Die Quelle setzt reichlich Tuff ab. Analysirt von C. F. Chandler und F. A. Cairns.

2. Empire-Spring. Analysirt von Denselben.

3. Triton-Spring. Spec. Gew. = 1·0060; Temperatur 60° F. (16°). Der direct bestimmte Rückstand ergab 432·634 Grains in der Gallone (74·28 g in 10 l). Analysirt von S. P. Sharples.

		1.		2.		3.	
		Grains	g	Grains	g	Grains	g
Chlornatrium		702·239	120·45	506·630	86·90	238·500	40·91
Chlorkalium		40·446	6·94	4·292	0·74	16·980	2·91
Bromnatrium		3·579	0·61	0·266	0·05	1·800	0·31
Jodnatrium		0·234	0·04	0·006	0·00	0·042	0·01
Doppeltkohlens.	Lithion	6·247	1·07	2·080	0·36	5·129	0·88
„	Natron	17·624	3·02	9·022	1·55	67·617	11·60
„	Magnesia	193·972	33·27	42·958	7·36	70·470	12·09
„	Kalk	227·070	38·95	109·656	18·81	140·260	24·06
„	Strontian	0·082	0·01	Spur	Spur	Spur	Spur
„	Baryt	2·083	0·36	0·070	0·01	0·992	0·17
„	Eisenoxydul	0·647	0·11	0·793	0·14	1·557	0·27
Schwefels. Kali		0·252	0·04	2·796	0·48	Spur	Spur
Phosphors. Natron		0·010	0·00	0·023	0·00	—	—
Thonerde		0·458	0·08	0·418	0·07	Spur	Spur
Kieselsäure		0·699	0·12	1·458	0·25	1·280	0·22
Summe		1195·582[1])	205·74	680·436	116·71	544·627	93·42.
		Kubikzoll	cbcm	Kubikzoll	cbcm	Kubikzoll	cbcm
Kohlensäuregas		465·458	20149·4	344·669	14920·7	361·5	15649·4

Auſserdem Spuren von Fl in allen, von BO_3 und organischer Substanz in 1. und 2. Der Gehalt an Grains und Kubikzoll bezieht sich auf die Vereinigte-Staaten-Gallone, der an g und cbcm auf 10 l.

[1]) Den Widerspruch zwischen Summe und Posten zu heben, sind wir auſser Stande.

(1) Am. Chemist [2] 3, 93, 164 u. 202.

Amerikanische.

S. P. Sharples (1) bestimmte in einer grofsen Anzahl Trinkquellen *Boston's* und der Umgebung dieser Stadt den Gesammtrückstand und den Gehalt an organischen Stoffen.

In der in einem früheren Jahresberichte reproducirten Analyse einer Quelle Californiens, von G. E. Moore (2) ausgeführt, mufs es nach vom Analytiker selbst (3) stammenden Correcturen unter NaO, 2 CO_2 76·96 statt 76·69 heifsen. Ferner sind die „in der Glühhitze flüchtigen Substanzen" zu *streichen*, wodurch sich die Gesammtsumme = 418·58 Grains herausstellt. — F. V. Hayden (4) schildert die Geysirbildungen in den Thälern des Yellowstone- und Fireholeflusses, Montana-Territorium, Nord-Amerika. — J. W. Mallet (5) beschreibt Quellen und Seen von *Texas*, reich an freier Schwefelsäure. Sie setzen Thonerde- und Eisensulfate ab und entwickeln Schwefelwasserstoff, Sumpfgas und Kohlensäure. In einem extremen Falle enthielt das Liter Wasser 5·290 g Schwefelsäure (H_2SO_4).

Meteoriten. Allgemeines.

N. Story-Maskelyne (6) publicirt eine kritische Uebersicht unserer Kenntnisse der Meteoriten nach Zusammensetzung, Herkunft und Zusammenhang mit kosmischen Erscheinungen. — G. Tschermak (7) veröffentlicht einen neuen Katalog der reichen Meteoritensammlung des *Wiener* Museums nach dem Stande vom 1. October 1872. Es werden 182 Steine (darunter als gröfster der von Knyahinya im Gewichte von 293·3 kg) und 103 Eisen (wovon das von Elbogen 78·961 kg wiegt) nach ihren Fallzeiten geordnet, aufgeführt. Zur wissenschaftlichen Classification bedient sich Tschermak eines Schemas mit folgenden sechs Hauptabtheilungen :

(1) Am. Chemist [2] **3**, 174. — (2) Jahresber. f. 1866, 1002. — (3) Am. Chemist [2] **3**, 365. — (4) Sill. Am. J. [3] **3**, 105 u. 161; **4**, 318. — (5) Aus Proc. Brit. Assoc. in Sill. Am. J. [3] **4**, 418. — (6) Chem. News **26**, 61; Pharm. J. Trans. [3] **3**, 124. — (7) Min. Mitth. 1872, 165; Jahrb. Min. 1872, 952.

I. Anorthit und Augit; Eisen kaum bemerkbar (Eukrite). II. Olivin, Bronzit, Enstatit; Eisen kaum bemerkbar (Howardite u. s. w.). III. Olivin und Bronzit mit Eisen (Chondrite). IV. Silicate und Meteoreisen in körnigem Gemenge (Mesosiderite). V. Meteoreisen, Krystalle von Silicaten porphyrartig einschliefsend (Pallasit). VI. Meteoreisen. Nach Structurverhältnissen unterscheidet er unter letzteren: a) schalige Zusammensetzung parallel dem Oktaëder (Caille); b) grofskörnig, aus schaligen Stücken zusammengesetzt (Zacatecas); c) grofskörnig, aus einfachen, nicht schaligen Stücken bestehend (Tucson); d) aus einem Individuum ohne schalige Zusammensetzung bestehend (Braunau); e) scheinbar dicht, nach dem Aetzen durchlaufende Streifen zeigend (Capland); f) körnig oder dicht; nach dem Aetzen keine oder keine zusammenhängende Figuren zeigend (Chesterville). Allgemeines.

F. v. Kobell (1) giebt ein Verzeichnifs der wichtigsten Meteoriten in der Mineraliensammlung des *bayerischen Staates*. Das Gesammtgewicht der Steine beträgt 20019 g, das der Eisenmassen 7845 g.

Daubrée (2) macht auf die Aehnlichkeit aufmerksam, welche zwischen dem von Sidot dargestellten Phosphoreisen Fe_3P (3) und dem *Rhabdit* (4) der Meteoreisen besteht. Rhabdit.

J. W. Mallet (5) untersuchte die beim Erhitzen in einem durch die Sprengel'sche Pumpe hervorgebrachten Vacuum sich entwickelnden Gase des Meteoreisens von Augusta-County, Virginia (6). Aus 124·589 g angewandter Substanz (bei einem specifischen Gewicht = 7·853, einem Volumen von 15·87 cbcm entsprechend) schieden sich im Ganzen 36·33 cbcm (auf 0° und 1 m Druck reducirt) Gas ab, die in drei Portionen getrennt am Anfange, in der Mitte und zu Ende des Experiments gesammelt und analysirt wurden. Gase aus Meteoriten.

(1) Abhandlungen d. k. bayer. Acad. d. Wiss., 2. Classe, 11, 1. Abth., 206 u. 227. — (2) Compt. rend. 74, 1427. — (3) Vgl. diesen Jahresber. S. 206. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1865, 945. — (5) Lond. R. Soc. Proc. 20, 365; Phil. Mag. [4] 44, 311; Pogg. Ann. 147, 134; Chem. News 25, 292; Instit. 1872, 365. — (6) Vgl. Jahresber. f. 1871, 1242.

Gase aus Meteoriten

A. = 52·02	Proc. der ganzen Gasmenge,	gesammelt in		2h30′
B. = 24·11	„ „ „ „	„	„	2h20′
C. = 23·87	„ „ „ „	„	„	9h40′
100		gesammelt in		14h30′.

Die chemische Untersuchung ergab :

	A.	B.	C.	Summe
Wasserstoff	22·12	10·52	3·19	35·83
Kohlenoxyd	15·99	11·12	11·22	38·33
Kohlensäure	7·85	1·02	0·88	9·75
Stickstoff	6·06	1·45	8·58	16·09
	52·02	24·11	23·87	100·00.

Diese Zusammensetzung eines aus einem ächten Meteoreisen abgeschiedenen Gases widerspricht der von Graham (1) aufgestellten Behauptung, daſs Kohlenoxyd nur in tellurischem Eisen vorwalte, während für Meteoreisen das Ueberwiegen des Wasserstoffs charakteristisch sei.

Schmiedbarkeit.

Ferner untersuchte J. W. Mallet (2) die Schmiedbarkeit des Meteoreisens an drei Proben des Eisens von Augusta-County, Virginia. Das dem Block direct entnommene Eisen erwies sich leidlich schmiedbar, die Probe, die man im Vacuum der Rothgluth aussetzte, nur schwer; diejenige endlich, bei der man die Temperatur bis zur Weiſsgluth gesteigert hatte, lieſs sich überhaupt nicht mehr schmieden, sondern zerbröckelte unter dem Hammer.

Meunier's Theorie.

St. Meunier (3) bespricht im weiteren Verfolg Seiner Theorie über die Herkunft der Meteoriten (4) die Uebergänge Seiner einzelnen Typen und findet in dem Vorkommen derselben eine neue Analogie mit irdischen Gesteinen. Eine weitere Abhandlung desselben Verfassers (5) faſst noch einmal die Facta zusammen, welche Ihm für eine stratigraphische Verknüpfung der verschiedenen Meteoritentypen zu sprechen scheinen. Ferner untersuchte

(1) Vgl. Jahresber. f. 1867, 1045. — (2) Chem. News 26, 110. — (3) Compt. rend. 74, 134; Instit. 1872, 20. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1871, 1234. — (5) Compt. rend. 74, 332.

Er (1) die Structur des Atacamaeisens. Indem Er nachweist, dafs der steinige Bestandtheil desselben kein einfacher Olivin, sondern ein Mineralgemenge (Dunit) ist, vergleicht Er die gesetzmäfsige Anordnung in concentrischen Lagen, welche die verschiedenen Bestandtheile des Eisens zeigen mit der Cocardenstructur gewisser Gangmineralien. In einer späteren Arbeit (2) bespricht Er als ein zweites hierher gehörendes Beispiel das Eisen von Brahin, Rufsland. — Die Kruste der grauen Meteorsteine (z. B. Pultusk) betrachtet Er (3) nicht als ein Product der Schmelzung, sondern als das eines Metamorphismus zu Seinem Tadjerit während des Durchschneidens der Atmosphäre und stützt die Behauptung durch die Beobachtung, dafs die Kruste mikroskopisch keinen Glasflufs zeigt, während die Erhitzung bis zur Schmelzung im Oxydationsfeuer solchen liefert. In einer Reihe Rindenbildungen um Fragmente irdischer Gesteine findet Er vollkommene Analogieen der Erscheinung (4). Meunier's Theorie.

G. vom Rath (5) beschreibt und analysirt den am 17. Juni 1870 gefallenen Meteoriten von *Ibbenbühren*, Westphalen. Der sphäroidische Stein von 2·034 kg Gewicht und 0·13 m Länge ist mit Rinde und Schmelzwülsten bedeckt; im Innern zeigt er eine graulichweifse Grundfläche (A) mit zahlreichen gelblichgrünen Krystallkörnern (B). Die beinahe identische Zusammensetzung beider Elemente weist auf einen *eisenreichen Enstatit* hin, in welchem Fe : Mg = 4 : 11. Deutsche.

	SiO_2	FeO	MnO	MgO	CaO	Al_2O_3	Summe	Spec. Gew.
A.	54·47	17·15	0·28	26·12	1·39	1·06	100·47	3·404-3·405
B.	54·51	17·53	0·29	26·43	1·04	1·26	101·06	3·425-3·428·

(1) Compt. rend. 75, 588; Instit. 1872, 281. — (2) Compt. rend. 75, 717; Instit. 1872, 305. — (3) Compt. rend. 75, 499 u. 890; Instit. 1872, 266 u. 329. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1871, 1237. — (5) Berl. Acad. Ber. 1872, 27; Pogg. Ann. 146, 463; Jahrb. Min. 1872, 646; Sitzungsber. d. niederrhein. Ges. zu Bonn 1871, 142; Instit. 1872, 303.

Deutsche. Die näheren Umstände des Falles schildert Heis. Nach Ihm schlug der Stein 0·7 m tief in den Boden ein, nachdem sich vorher ein Stück, 30 g schwer, das in einer Entfernung von 3 bis 400 Schritt aufgefunden wurde, losgetrennt hatte. Unter dem Mikroskop löst sich die ganze Masse des Steins in Bronzitkörner auf, daneben sehr selten rothe Körnchen unbestimmbarer Natur. — Nach H. B. Geinitz (1) wurde bei *Neuntmannsdorf*, Sachsen, 0·6 m unter der Rasendecke eine 12·5 kg schwere Eisenmasse, mit Magnetkies gemengt, gefunden. Da die von G. E. Lichtenberger angestellte Analyse 94·50 Proc. Eisen und 5·31 Proc. Nickel angab, so liegt offenbar ein Meteorit vor, der, vor langer Zeit gefallen, sich mit Oxyd und Phosphoreisensinter überzog.

Schweizer. B. Studer (2) publicirt historische Notizen über den schon von Scheuchzer erwähnten, am 18. Mai 1698 bei *Walkringen* (nicht Waltringen), Bern, gefallenen Meteoriten. Derselbe ist aus der öffentlichen Sammlung, der er geschenkt wurde, verschwunden und scheint der Glaubenswuth zum Opfer gefallen zu sein.

Oesterreichisch-Ungarische. G. Tschermak (3) giebt eine neue Beschreibung der Meteoriten von *Stannern* (Mähren). Hiernach findet sich neben Anorthit, Augit, Eisen, Magnetkies und Chromeisen ein *einfach brechendes* Mineral in einzelnen kleinen Partikeln, das demnach an Maskelynit (siehe unten) erinnern würde. Vollkommen identisch, sowohl dem Aeufsern als der chemischen Zusammensetzung nach, ist mit diesen Meteoriten ein anderer der Wiener Sammlung, welcher von einem 1805 in Constantinopel stattgefundenen Fall herrühren soll. G. Tchermak (4) hält diese Angabe für apokryph, den Stein zu Stannern gehörig. Der von

(1) Jahrb. Min. 1873, 221. — (2) Pogg. Ann. 146, 149; Jahrb. Min. 1872, 958. — (3) Min. Mitth. 1872, 83. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1851, 880; f. 1860, 844; f. 1862, 823.

E. Ludwig herrührenden Analyse des fraglichen Objects (A.) Oesterreichisch-Ungarische
wurde unter B. die Rammelsberg'sche Untersuchung eines Steines von Stannern (1) des Vergleichs halber beigefügt.

	SiO_2	Al_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	NaO	KO	X[1])	Y[2])	Summe
A.	48·59	12·68	20·99	Spur	6·16	10·89	0·46	0·16	0·44	Spur	99·83
B.	48·30	12·65	19·32	0·81	6·87	11·27	0·62	0·23	0·54	Spur	100·61.

1) Chromeisen — 2) Magnetkies.

J. Boussingault (2) fand im Meteoreisen von *Lenarto*, Ungarn :

Fe	Ni	Cu	X[1])	Summe
91·50	8·58	Spur	0·30	100·38.

1) Unlöslicher Rückstand.

Die Abwesenheit von C und S wurde ausdrücklich constatirt.

Derselbe (3) untersuchte das Meteoreisen von *Caille* Französische.
besonders auf seinen Gehalt an gebundenem Kohlenstoff durch Behandeln mit Quecksilberchlorid. Zwei Analysen ergaben neben Spuren von S :

	Fe	Ni	C[1])	X[2])	Summe
A.	89·53	9·76	0·12	0·59	100
B.	89·73	9·90	0·12	0·25	100.

1) Gebunden. — 2) Verlust und in Säuren unlösliche Substanzen, darunter vermuthlich Chromeisen.

Die gefundenen Werthe weichen stark von denen früherer Analysen ab. — De Tastes (4) schildert den Fall eines Doppelmeteoriten, der am 23. Juli 1872 beobachtet wurde. Nach dem Berichte Daubrée's (5) wurden zwei Fragmente aufgefunden, das eine 47 kg schwer bei *Lancé*, das andere im Gewichte von 250 g bei *Authon*. Beide Orte liegen im Departement Loir-et-Cher, 12 km von einander entfernt. Die Stücke sind von vollkommen identischer Beschaffenheit, zeigen eine Rinde, sind im Innern von sphä-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1851, 880. — (2) Compt. rend. **74**, 1288. — (3) Compt. rend. **74**, 1287. — (4) Compt. rend. **75**, 273. — (5) Compt. rend. **75**, 308 u. 465; Pogg. Ann. **147**, 480; Instit. 1872, 266 u. 274.

Französische. roidischer Structur, dunkelgrau bis schwarz. Es lassen sich farblose und grüngelbe Partien erkennen, daneben bronzefarbene metallisch glänzende Flecken und nach dem Schleifen auch eisengraue. Spectralanalytisch ist Cu nachweisbar, während Ca, Ba, Sr und C fehlen. Die Analyse ergab :

Fe mit Co und Ni	FeS[1])	Olivin[2])	X[3])	NaCl	HO	Summe	Spec. Gew.
7·81 -	14·28	42·41	33·44	0·12	1·24	99·30	3·80.

1) Aus 9·09 Fe und 5·19 S bestehend. — 2) Enthält des Nähern : 17·20 SiO_2, 13·86 MgO, 11·33 FeO und 0·05 MnO. — 3) Unzersetzlicher Antheil, aus mindestens zwei Silicaten, einem farblosen und einem schwarzen, bestehend.

Ueber die Wahrnehmung des fraglichen Meteoriten auch im Departement de la Vienne berichten Jolly und Daubrée (1).

Türkische. Ein Stein der Wiener Sammlung, der angeblich im Juni 1805 in *Constantinopel* niedergefallen ist, ist vermuthlich einer der Meteoriten von Stannern (2).

Asiatische. A. Exner (3) analysirte den Meteoriten von *Gopalpur* bei Bagerhaut, District Jessore in Indien, gefallen am 23. Mai 1865. Zur Lösung dienten nach einander Kupferchlorid, Salzsäure und Flufssäure. Neben Spuren von Cr_2O_3 ergab die Analyse :

Fe	Co	Ni	S	SiO_2	FeO	MnO	MgO	Al_2O_3	CaO	KO	NaO	Summe
20·96	0·10	1·80	1·74	37·44	11·94	0·26	19·72	2·52	1·60	0·21	0·62	98·90.

Es berechnen sich hieraus 4·83 Proc. Schwefeleisen, 19·77 Nickeleisen (90·37 Proc. Fe, 0·52 Co und 9·11 Ni enthaltend), 28·63 in Salzsäure lösliches Silicat, 45·67 unlösliches Silicat neben Spuren von Chromeisen. G. Tschermak (4) hält das zersetzliche Silicat für einen eisenreichen Olivin, das unzersetzliche für Bronzit (c. 35 Proc.) und ein feldspathiges Mineral (c. 11 Proc.) der Zusammensetzung Ab_3An, über dessen nähere Beschaffenheit aber das Mikroskop

(1) Compt. rend. 75, 505. — (2) Vgl. diesen Jahresber. S. 1194. — (3) Min. Mitth. 1872, 41. — (4) Min. Mitth. 1872, 95; Wien. Acad. Ber. (1. Abth.) 65, 122; Jahrb. Min. 1872, 784.

keinen Aufschlufs giebt. Der Meteorit zeigt nach Tschermak eine graubraune Farbe, besitzt eine unregelmäfsige Gestalt und läfst deutlich eine „Brustseite“ (Haidinger) mit radial angeordneten Striemen und eine aus zwei ebenen Flächen bestehende „Rückenseite“ erkennen. In einer tuffartigen Grundmasse liegen Kügelchen von theils faseriger Structur (Bronzit), theils körniger (Olivin), theils strahliger (vermuthlich der oben besprochene Feldspath). Eisen und Magnetkies sind in grofsen Partikeln sowohl der Grundmasse als den Kügelchen eingelagert. — G. Tschermak (1) vervollständigt Lumpe's Untersuchung des *Shergotty*-Meteoriten (2) durch die Analysen der einzelnen Bestandtheile. Der Meteorit zeigt theilweise eine pechschwarze glänzende Rinde, auf dem Bruche ist er körnig, von gelblichgrauer Farbe. Dünnschliffe lassen fünf verschiedene Bestandtheile unterscheiden. 1. Die Hauptmasse bildet ein *Augit* mit auffallend geringem Kalkgehalt, der Formel ($^1/_5$ CaO, $^2/_5$ MgO, $^2/_5$ FeO), SiO_2 entsprechend, deren Werthe unter B. der Analyse A. beigefügt sind :

	SiO_2	Al_2O_3	FeO	MgO	CaO	Summe	Spec. Gew.
A. (gef.)	52·34	0·25	23·19	14·29	10·49	100·56	3·466
B. (ber.)	51·72	—	24·83	13·79	9·66	100	—

Aufserdem Spuren von Na und Mn.

2. Zurücktretender ist *Maskelynit*. Mit diesem Namen belegt Tchermak ein in verzerrten Würfeln krystallisirendes, einfach brechendes Mineral, das in frischem Zustande farblos und glasglänzend, in verwittertem milchig getrübt ist ; es enthält Magneteiseneinschlüsse, weshalb von der directen Analyse (A.) das Eisen abgezogen wurde (B.). Am ehesten stimmt die Zusammensetzung mit der eines früher von G. Tschermak analysirten Labradorits von Labrador (C.), so dafs alſo der Maskelynit ein *tesseral kry-*

(1) Min. Mitth. 1872, 87 ; Wien. Acad. Ber. (1. Abth.) 65, 122 ; Jahrb. Min. 1872, 788. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1871, 1238.

Asiatische.

stallisirender Kalknatronfeldspath sein würde. Aus dem Umstande, dafs bei Einwirkung von Salzsäure mehr Kalk gelöst wird, als wenn das Silicat als solches in Lösung ginge, schliefst Tschermak, dafs in der That im Sinne Seiner Feldspaththeorie ein Gemisch aus leicht löslichem Kalksilicat und schwer löslichem Natronsilicat vorliegt.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	Fe_3O_4	MgO	CaO	NaO	KO	Summe	Spec. Gew.
A. (gef.)	54·3	24·8	—	4·7	Spur	11·1	4·9	1·2	101·0	2·65
B. (corr.)	56·3	25·7	—	—	—	11·6	5·1	1·3	100	—
C. (gef.)	56·0	27·5	0·7	—	0·1	10·1	5·0	0·4	99·8	2·697.

3. In geringen Mengen tritt ein rhombisches gelbes Silicat auf, vermuthlich *Bronsit*. 4. Kleine, schwarze, formlose Körner, theils zwischen den Gemengtheilen liegend, theils im Maskelynit eingeschlossen, sind *Magneteisen*. 5. *Magnetkies* äufserst selten, mit Magneteisen verwachsen. Gediegenes Eisen endlich wurde nur in einer einzigen Spur bemerkt. Mit Zugrundelegung der Lumpe'schen Analyse (1) berechnet Tschermak die Mengen der einzelnen Bestandtheile wie folgt :

	SiO_2	Al_2O_3	FeO	MgO	CaO	NaO	KO	Fe_3O_4	Summe	Spec. Gew.
Pyroxen	38·21	0·18	16·93	10·43	7·65	—	—	—	73·40	3·466
Maskelynit	12·68	5·79	—	—	2·60	1·14	0·29	—	22·50	2·65
Magneteisen	—	—	—	—	—	—	—	4·50	4·50	5·0
Summe	50·89	5·97	16·93	10·43	10·25	1·14	0·29	4·50	100·40	3·285
Gefunden	50·21	5·90	17·59	10·00	10·41	1·28	0·57	4·57	100·53	3·277.

Daubrée (2) theilt nach einem von R. Everwijn verfafsten Berichte Einzelheiten über mehrere auf Java beim Dorfe *Bandong* am 10. December 1871 niedergefallene Meteoriten mit. Es wurden sechs Steine in Entfernung bis zu 3700 m von einander gefunden, deren gröfste 8 kg,

(1) Vgl. Jahresber. f. 1871, 1238. — (2) Compt. rend. 75, 1676; Monit. scientif. 1873, 188.

2·24 kg und 0·68 kg wiegen, während die drei kleinsten zusammen nur 150 g betragen. Der zweitgröfste, welcher Daubrée zur Untersuchung diente, war vollkommen mit einer Schmelzkruste überzogen. Der Bruch läfst in feinkörniger Silicatgrundmasse Nickeleisen, Schwefeleisen und Chromeisen erkennen. Eine von Vlaanderen ausgeführte Analyse ergab : Asiatische.

A. Löslich in Salzsäure (60·17 Proc.), B. unlöslich (39·83 Proc.).

	S	Fe	Ni	Co	X[1])	MnO	FeO	Fe_2O_3	MgO	CaO	KO	NaO	Al_2O_3	SiO_2
A.	2·13	4·95	1·03	0·14	—	0·12	16·87	—	12·81	0·30	0·89	0·70	1·43	17·25
B.	—	—	—	—	4·41	—	—	4·30	0·43	0·76	0·18	1·49	2·53	20·40

1) Chromeisen. Aufserdem in B. Spuren von Mn_2O_3. Die für die Partialanalysen angegebenen Summen A. = 58·83, B. = 39·50) stimmen mit den einzelnen Posten nicht überein.

Der Analytiker berechnet aus diesen Daten die mineralogische Zusammensetzung des Meteoriten, dessen spec. Gewicht Er zu 3·519 bestimmte, wie folgt :

Nickeleisen	2·81
Schwefeleisen	5·44
Chromeisen	4·41
Olivin	47·26
Augit	20·98
Feldspath	17·00
Summe	97·90.

C. U. Shepard (1) analysirte eine in *El Darado*-County, Californien, gefundene Meteoreisenmasse von ca. 38 kg absolutem und 7·80 specifischem Gewichte. Das Eisen war schwefelfrei, der unlösliche Rückstand (X) bestand aus Fe_2O_3, FeO und vermuthlich Schreibersit. Amerikanische.

Fe	Ni	X	Summe
88·02	8·88	3·50	100·40.

(1) Sill. Am. J. [3] 3, 433.

Amerikanische.

J. Urgindi (1) beschreibt das auf der Hacienda „*La Concepcion*“, Mexico, befindliche Meteoreisen. Der Autor schätzt den Cubikinhalt auf 39299 Cubikzoll (ca. 644·5 cbdm).

(1) Sill. Am. J. [3] **8**, 207.



Berichtigungen.

Im Jahresber. f. 1869 :

S. 359 Zeile 14 von oben statt 85 und 86° lies 68 und 70°.

Im Jahresber. f. 1870 :

S. 1422 im Register linke Spalte Zeile 6 von unten statt Delesit lies Delessit.

Im Jahresber. f. 1871 :

S. 176 Zeile 8 von unten statt in lies wie.

S. 447 Zeile 5 von unten statt 1, 2, 3 lies 1, 2, 3 oder 1, 3, 5.

S. 673 Zeile 1 von unten statt 3 H_2O lies $1^1/_2$ H_2O.

S. 674 Zeile 4 von oben statt 5 H_2O lies $2^1/_2$ H_2O, Zeile 15 von oben statt 5 H_2O lies $2^1/_2$ H_2O, Zeile 1 von unten statt 7 H_2O lies $3^1/_2$ H_2O.

S. 675 Zeile 5 von oben statt 9 H_2O lies $4^1/_2$ H_2O.

S. 1167 Zeile 5 von oben statt 34·90 lies 34·96.

S. 1269 im Register linke Spalte statt der 3 ersten Zeilen von oben lies
Vogel (Herm.), Ferridcyankalium 358; unsichtbare Bilder 1125.
Vogel (H. C.), Blitzspectren 167; Nordlichtspectrum 169.

S. 1287 im Register rechte Spalte nach Zeile 5 schalte ein
Euxenit : Zus. 1165, 1167.

Im Jahresber. f. 1872 :

S. 28 statt Debbits lies Dibbits.
S. 48 statt Pfaunder lies Pfaundler.
S. 153 Zeile 5 von unten statt specifische lies molekulare.
S. 181 statt J. Sonstadt lies E. Sonstadt.
S. 188 Zeile 7 von unten statt Kautschuckork lies Kautschukpfropf oder -Stopfen.
S. 236 statt Calvert (C.) lies Calvert (Fr. Grace).
S. 327 und S. 328 statt Nahmacher lies Nahmmacher.
S. 431 Zeile 13 von oben statt $\begin{array}{l}\Theta_6H_4 . \Theta\Theta_2K \\ | \\ \Theta_6H_4\end{array}$ lies $\begin{array}{l}\Theta_6H_4 . \Theta\Theta_2K \\ | \\ \Theta_6H_5\end{array}$
S. 496 statt Habedank lies Habedanck.
S. 609 statt C. W. Blomstrand lies P. Hakansson.
S. 617 statt Ossikorszky lies Ossikovszky.
S. 900 statt J. Draper lies C. Draper.
S. 918 statt L. Keſsler lies F. Keſsler.
S. 1007 statt A. Fleck lies H. Fleck.



Autorenregister.

Sachregister.

Aeq.	bedeutet	Aequivalent.	Nachw.	bedeutet	Nachweisung.
Anal.	„	Analyse.	Prüf.	„	Prüfung.
Anw.	„	Anwendung.	Pseudom.	„	Pseudomorphose.
Atomw.	„	Atomwärme.	Scheid.	„	Scheidung
Best.	„	Bestimmung.	Schmelzp.	„	Schmelzpunkt.
Bestandth.	„	Bestandtheil.	Siedep.	„	Siedepunkt.
Bild.	„	Bildung.	Spannkr.	„	Spannkraft.
chem.	„	chemisch.	sp. G.	„	specifisches Gewicht.
Const.	„	Constitution.	sp. V.	„	specifisches Volum.
Dampfd.	„	Dampfdichte.	sp. W.	„	specifische Wärme.
Darst.	„	Darstellung.	therm.	„	thermisch.
Eig.	„	Eigenschaften.	Umwandl.	„	Umwandlung.
Einw.	„	Einwirkung.	Untersch.	„	Unterscheidung.
Erf.	„	Erfindung.	Unters.	„	Untersuchung.
Erk.	„	Erkennung.	Verb.	„	Verbindung.
Erstp.	„	Erstarrungspunkt.	Verh.	„	Verhalten.
Gewg.	„	Gewinnung.	volumetr.	„	volumetrisch.
Krystallf.	„	Krystallform.	Vork.	„	Vorkommen.
lat. Dampfw.	„	latente Dampfwärme.	Wirk.	„	Wirkung.
lat. Schmelzw.	„	latente Schmelzwärme.	Zers.	„	Zersetzung.
Lösl.	„	Löslichkeit.	Zus.	„	Zusammensetzung.

Die einzeln aufgezählten Salze und zusammengesetzten Aether stehen im Allgemeinen unter dem Namen der Säure oder des Salzbilders, die Haloïdverbindungen organischer Radicale bei letzteren.

Druck von Wilhelm Keller in Giefsen.


3 9015 06522 9877

